

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-031917

(43)Date of publication of application : 31.01.2002

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/097

G03G 15/08

(21)Application number : 2000-218177

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 19.07.2000

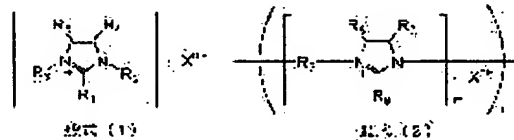
(72)Inventor : FUJIMOTO MASAMI
FUJIKAWA HIROYUKI
KOBORI NAOKUNI
TANIGAWA HIROHIDE

(54) TONER, METHOD FOR FORMING IMAGE AND DEVICE FOR IMAGE FORMATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide toner such that fixing property, offset resistance and blocking resistance are further improved, a uniform toner coat layer without blotches is obtained on a developer carrier, cleaning characteristics are stable, and high durability, stable high image density and low fog are obtained.

SOLUTION: In the toner containing at least a binder resin, imidazolium salts and coloring agent, the binder resin contains at least one kind of member selected from (i) a mixture of vinyl resin having carboxyl groups and vinyl resin having glycidyl groups, (ii) vinyl resin having carboxyl groups and glycidyl groups and (iii) vinyl resin in which carboxyl groups react with glycidyl groups. The imidazolium salts contain imidazolium salts expressed by general formula (1) or a polymer having imidazolium salts expressed by general formula (2) as the structural unit.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

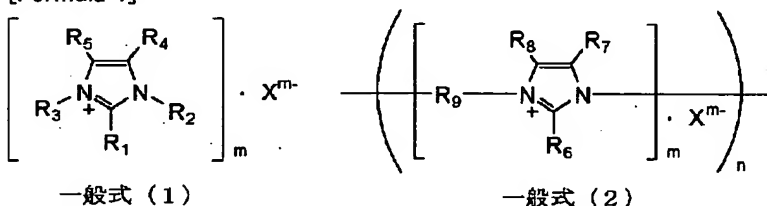
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the toner which contains binding resin, imidazolium salts, and a coloring agent at least The mixture of the vinyl resin with which this binding resin has the (i) carboxyl group at least, and the vinyl resin which has a glycidyl group, (ii) One or more sorts of members chosen from the group who consists of vinyl resin which has a carboxyl group and a glycidyl group, and (iii) vinyl resin to which the carboxyl group and the glycidyl group reacted are contained. The toner characterized by containing the polymer with which these imidazolium salts have the imidazolium salts shown by the following general formula (1), or the imidazolium salts shown by the following general formula (2) as a configuration unit.

[Formula 1]



(In the above-mentioned general formula (1) R1, R4, and R5) Hydrogen, the alkyl group which has a substituent, the alkyl group which does not have a substituent, the cycloalkyl radical which has a substituent, The cycloalkyl radical which does not have a substituent, the aryl group which has a substituent, the aryl group which does not have a substituent, The allyl group which has a substituent, the allyl group which does not have a substituent, the aralkyl radical which has a substituent, The aralkyl radical which does not have a substituent, the alkoxy group which has a substituent, the alkoxy group which does not have a substituent, The amino group which has a substituent, the amino group which does not have a substituent, a halogen, or heterocycles are shown, and even if respectively the same, you may differ. R2 and R3 Hydrogen, the alkyl group which has a substituent, the alkyl group which does not have a substituent, the cycloalkyl radical which has a substituent, The cycloalkyl radical which does not have a substituent, the aryl group which has a substituent, the aryl group which does not have a substituent, The allyl group which has a substituent, the allyl group which does not have a substituent, the aralkyl radical which has a substituent, The aralkyl radical which does not have a substituent, the alkoxy group which has a substituent, the alkoxy group which does not have a substituent, Heterocycles are shown, and even if respectively the same, you may differ. Or R1 and R2 R1 and R3 are connected mutually and they may form a ring. Or R4 and R5 It is connected mutually and a ring or heterocycle may be formed. As this substituent There are hydrogen, an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, an allyl group, an aralkyl radical, an alkoxyl group, an amino group, an amide group, a halogen, or heterocycles. These May have ether structure or sulfide structure, m shows one or more positive integers, X^{m-} shows an opposite anion, and the above-mentioned general formula (2) shows the polymer which makes imidazolium salts a configuration unit, and sets it to a general formula (2). The alkyl group which does not have hydrogen, the alkyl group in which it has a substituent, and a substituent R6, R7, and R8, The cycloalkyl radical which has a substituent, the cycloalkyl radical which does not have a substituent, The aryl group which has a substituent, the aryl group which does not have a substituent, the allyl group which has a substituent, The allyl group which does not have a substituent, the aralkyl radical which has a substituent, the aralkyl radical which does not have a substituent, The alkoxy group which has a substituent, the alkoxy group which does not have a substituent, the amino group which has a substituent, The amino group, the halogen, or heterocycles which does not have a substituent is shown, and even if respectively the same, you may differ. R7 and R8 It is connected mutually and a ring or heterocycle may be formed. R9 They are the phenylene group which expresses the connection radical and may also include ether linkage, a pro PENIREN radical, a vinylene radical, or an alkylene group. This polymer That what is necessary is just to include imidazolium salts as a configuration unit In that case A connection radical may form a ring structure mutually, and you may combine with a binding resin principal chain as a graft chain. As a substituent There are hydrogen, an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, an allyl group, an aralkyl radical, an alkoxy group, an amino group, an amide group, a halogen, or heterocycles. These you may have ether structure or sulfide structure, m shows one or more positive integers, n shows one or more positive integers, and X^{m-} shows an opposite anion.

[Claim 2] The toner according to claim 1 characterized by for number average molecular weight (Mn) being 1,000

thru/or 40,000, and weight average molecular weight (Mw) being 10,000 thru/or 10,000,000 in the molecular weight distribution measured by the gel permeation chromatography (GPC) of the tetrahydrofuran (THF) extractives in this toner.

[Claim 3] The toner according to claim 1 characterized by having at least one Maine peak to molecular weight 4,000 thru/or the field of 30,000 in the molecular weight distribution measured by the gel permeation chromatography (GPC) of the tetrahydrofuran (THF) extractives in this toner.

[Claim 4] It sets to these molecular weight distribution, and a with a molecular weight of 30,000 or less peak area is 60 thru/or 100% of toner according to claim 3 which comes out comparatively and is characterized by a certain thing to the whole peak area.

[Claim 5] The toner according to claim 1 characterized by having at least one peak, respectively to molecular weight 4,000 thru/or the field of 30,000 and molecular weight 100,000 thru/or the field of 10,000,000 in the molecular weight distribution measured by the gel permeation chromatography (GPC) of the tetrahydrofuran (THF) extractives in this toner.

[Claim 6] The toner according to claim 5 characterized by having at least one peak, respectively to molecular weight 4,000 thru/or the field of 30,000 and molecular weight 800,000 thru/or the field of 10,000,000 in these molecular weight distribution.

[Claim 7] The toner according to claim 5 characterized by having at least one peak, respectively to molecular weight 4,000 thru/or the field of 30,000, molecular weight 100,000 or the field of 800,000 and molecular weight 800,000 thru/or the field of 10,000,000 in these molecular weight distribution.

[Claim 8] It sets to these molecular weight distribution, and a with a molecular weight of 100,000 or more peak area is 5 thru/or 40% of toner according to claim 5 to 7 which comes out comparatively and is characterized by a certain thing to the whole peak area.

[Claim 9] The binding resinous principle of this toner is a toner according to claim 1 to 8 characterized for THF insoluble matter by 0.1 thru/or doing 60 mass % content of.

[Claim 10] The binding resinous principle of this toner is a toner according to claim 1 to 8 characterized for THF insoluble matter by 5 thru/or doing 60 mass % content of.

[Claim 11] The binding resinous principle of this toner is a toner according to claim 1 to 8 characterized for THF insoluble matter by 7 thru/or doing 55 mass % content of.

[Claim 12] The binding resinous principle of this toner is a toner according to claim 1 to 8 characterized for THF insoluble matter by 9 thru/or doing 50 mass % content of.

[Claim 13] The binding resinous principle of this toner is a toner according to claim 1 to 8 characterized for THF insoluble matter by 10 thru/or doing 45 mass % content of.

[Claim 14] The toner according to claim 1 to 13 characterized by the acid numbers of the THF meltable component of this toner being 0.1 thru/or 50 mgKOH/g.

[Claim 15] The toner according to claim 1 to 13 characterized by the acid numbers of the THF meltable component of this toner being 0.5 thru/or 50 mgKOH/g.

[Claim 16] The toner according to claim 1 to 13 characterized by the acid numbers of the THF meltable component of this toner being 0.5 thru/or 40 mgKOH/g.

[Claim 17] The toner according to claim 1 to 13 characterized by the acid numbers of the THF meltable component of this toner being 0.5 thru/or 30 mgKOH/g.

[Claim 18] The toner according to claim 1 to 13 characterized by the acid numbers of the THF meltable component of this toner being 0.5 thru/or 25 mgKOH/g.

[Claim 19] The toner according to claim 1 to 13 characterized by the acid numbers of the THF meltable component of this toner being 0.5 thru/or 20 mgKOH/g.

[Claim 20] This toner is a toner according to claim 1 to 19 characterized by being a forward electrification nature toner.

[Claim 21] It is the image formation approach which this developer support is formed with the ingredient with which a front face contains resin at least in the image formation approach of having process; which develops this electrostatic latent image with the one component system developer which has the toner supported and conveyed on latent-image formation process; which forms an electrostatic latent image on an electrostatic latent-image supporter, and a developer support top front face, and is characterized by this toner being a toner according to claim 1 to 20.

[Claim 22] This developer support is the image formation approach according to claim 21 characterized by being the cylindrical sleeve formed with the ingredient containing resin.

[Claim 23] This developer support is the image formation approach according to claim 21 characterized by having the enveloping layer containing the resin formed in the base and the base front face.

[Claim 24] This developer support front face is the image formation approach according to claim 21 to 23 characterized by containing further the member more than a kind chosen from the group which consists of the conductive matter, a bulking agent, and a solid lubricant.

[Claim 25] This electrostatic latent-image supporter is the image formation approach according to claim 21 to 24 characterized by being a photo conductor for electrophotography.

[Claim 26] Electrostatic latent-image supporter; In order to develop latent-image means forming [for forming an electrostatic latent image on this electrostatic latent-image supporter];, and this electrostatic latent image, In the image formation equipment which has development means; which has the developer support for supporting and conveying the one component system developer which has a toner this developer support It is image formation

equipment which the front face is formed with the ingredient containing resin at least, and is characterized by this toner being a toner according to claim 1 to 20.

[Claim 27] This developer support is image formation equipment according to claim 26 characterized by being the cylindrical sleeve formed with the ingredient containing resin.

[Claim 28] This developer support is image formation equipment according to claim 26 characterized by having the enveloping layer containing the resin formed in the base and the base front face.

[Claim 29] This developer support front face is image formation equipment according to claim 26 to 28 characterized by containing further the member more than a kind chosen from the group which consists of the conductive matter, a bulking agent, and a solid lubricant.

[Claim 30] This electrostatic latent-image supporter is image formation equipment according to claim 26 to 29 characterized by being a photo conductor for electrophotography.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the image formation approach and image formation equipment which have the process which develops an electrostatic latent image using the toner and this toner which are used for the recording method like a xerography, an electrostatic recording method, magnetic recording, and the toner jet recording method.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, as a xerography, although many approaches are learned as indicated by a U.S. Pat. No. 2,297,691 specification, JP,42-23910,B, JP,43-24748,B, etc. Generally use the photoconductivity matter and an electric latent image (electrostatic latent image) is formed on a photo conductor with various means. Subsequently, after developing this latent image using a toner and imprinting a toner image to imprint material, such as paper, if needed, It is established with heating, a pressure, heating pressurization, or a solvent steam, and a duplication is not obtained, the toner which remained without imprinting on a photo conductor is cleaned by various approaches, and the above-mentioned process is repeated.

[0003] In recent years, such a reproducing unit has also been developing more a miniaturization, the formation of twist lightweight, and the engine performance that improvement in the speed and the further high-reliability are pursued more severely, consequently is required of a toner reflecting commercial-scene needs which are changing, such as compound-izing and personal-izing.

[0004] For example, although it is related with the process established on imprint sheets, such as paper, in a toner image and various approaches and equipment are proposed and developed, a current but general approach is a heating sticking-by-pressure method with a heat roller. The heating sticking-by-pressure method with a heat roller is fixed to the heat roller front face which formed the front face with the ingredient which has a mold-release characteristic to a toner by passing the toner image of an established sheet, contacting under pressurization. This approach has the very good thermal efficiency at the time of a toner image being established on an established sheet, in order to contact under pressurization of the front face of a heat roller and the toner image of an established sheet, and it can be established quickly.

[0005] However, the heat roller fixing method used abundantly conventionally [above-mentioned] In order to prevent the so-called offset phenomenon which a toner transfers to poor fixing by changing the temperature of a heat roller by passage or other external factors of imprint material, and a heating roller While maintaining a heating roller to the optimal temperature requirement, for that having to enlarge the heat capacity of a heating roller or a heating object and needing big power for this, it results in causing enlargement and the temperature up inside the plane of image formation equipment.

[0006] Then, from the former, a toner was not made to adhere to a fixing roller front face, or the means of various many ways has been proposed in order to raise low-temperature fixable one. For example, in order to form a roller front face by the ingredient and silicone rubber which were excellent in the mold-release characteristic to the toner, fluororesin, etc. and to prevent fatigue of offset prevention and a roller front face further, covering a roller front face with the thin film of the good liquid of a mold-release characteristic like silicone oil is performed. However, this approach has the trouble of an anchorage device becoming complicated too and equipment being enlarged in that offset of a toner is prevented, since the equipment for supplying the liquid for offset prevention is required, although it is very effective.

[0007] Therefore, in order to realize the efficient fixing approach, attaining fixable [to the good imprint material of toner *****], offset prevention, etc., in addition to the above anchorage devices, the place undertaken to the property of a toner becomes very large.

[0008] That is, from a viewpoint especially of an offset prevention technique, the present condition of the offset-proof approach by supply of the liquid for offset prevention is that development of a high toner of the large offset-proof nature of a fixing temperature field is desired strongly desirable rather. Then, since the mold-release characteristic of the toner itself is increased, the approach of adding waxes which are enough fused at the time of heating, such as low molecular weight polyethylene and low molecular weight polypropylene, is also performed, but while it is effective in offset prevention, since the increase of coherent and the electrification property of a toner become unstable, it is easy to cause the fall of the development nature at the time of durability. Then, the device which adds amelioration to binder resin as other approaches is tried [that it is various and].

[0009] For example, in order to prevent offset, the glass transition temperature (Tg) and molecular weight of binder

resin in a toner are raised, and how to raise the melting viscoelasticity of a toner is also learned. However, when the offset phenomenon has been improved by such approach, although effect does not give so much development nature, fixable becomes inadequate, and the problem that it is [whenever / low-temperature / which is demanded in development/ high-speed /-izing or energy saving] inferior, fixable, i.e., the low-temperature fixable one, in the bottom, arises.

[0010] In order to improve the low-temperature fixable one of a toner, it is required that Tg and molecular weight of the binder resin which it is necessary to reduce the viscosity of the toner at the time of melting, and needs to enlarge a touch area with a fixing member, for this reason is used should be made low.

[0011] That is, since low-temperature fixable one and offset-proof nature have the opposite whole surface, development of the toner which is satisfied with coincidence of these functions is very difficult for them.

[0012] In order to solve this problem, a cross linking agent and a molecular-weight regulator are added to JP,51-23354,B, the toner which consists of a vinyl system polymer over which the bridge was constructed moderately is indicated, and many toners of the blend system which combined Tg, molecular weight, and a gel content are further proposed in the vinyl system polymer.

[0013] The toner containing a part for such a vinyl system polymer over which the bridge was constructed, or gel shows the effectiveness which was excellent in offset-proof nature. However, if this vinyl system polymer over which the bridge was constructed is used as a toner raw material in making these contain, at the melting kneading process at the time of toner manufacture, internal friction in a polymer will become very large, and big shearing force will be applied to a polymer. For this reason, in many cases, cutting of a chain takes place, the fall of melt viscosity is caused, and it has a bad influence on offset-proof nature.

[0014] Then, in order to solve this, in JP,55-90509,A, the 57-178249 official report, the 57-178250 official report, and the 60-4946 official report, carrying out a pyrogenetic reaction at the time of melting kneading, making the cross linked polymer form using the resin and metallic compounds which have a carboxylic acid as a toner raw material, and making it contain in a toner is introduced.

[0015] Moreover, the binder and polyvalent metal compound which make a vinyl system resin monomer and a still more unique monoester compound an indispensable configuration unit are made to react, and constructing a bridge through a metal is indicated by JP,61-110155,A and the 61-110156 official report.

[0016] Moreover, in JP,63-214760,A, the 63-217362 official report, the 63-217363 official report, and the 63-217364 official report, having the molecular weight distribution divided into two groups of low molecular weight and the amount of giant molecules, making the carboxylic-acid radical and polyvalent metal ion which were contained in the low-molecular-weight side react, and making a bridge construct (the dispersion liquid of metallic compounds being made to warm [they add them and] and react to the solution obtained by carrying out solution polymerization) is indicated.

[0017] Moreover, the molecular weight of the low molecular weight constituent in binding resin and the amount component of macromolecules, a mixing ratio, the acid number, and its ratio are controlled by JP,2-168264,A, the 2-235069 official report, the 5-173363 official report, the 5-173366 official report, and the 5-241371 official report, and the binder constituent for toners and toner which improved fixable, offset-proof nature, etc. are proposed in them.

[0018] Moreover, in JP,62-9256,A, it is indicated about the binder constituent for toners which blended the vinyl system resin with which molecular weight differs from the resin acid number, and whose number is two.

[0019] Moreover, in JP,3-63661,A, the 3-63662 official report, the 3-63663 official report, and the 3-118552 official report, making metallic compounds react to a carboxyl group content vinyl copolymer and a glycidyl group content vinyl copolymer, and making them construct a bridge is indicated.

[0020] Moreover, in JP,62-194260,A, JP,6-11890,A, a 6-222612 official report, a 7-20654 official report, a 9-185182 official report, the 9-244295 official report, the 9-319410 official report, the 10-87837 official report, and the 10-90943 official report, using glycidyl group content resin as a cross linking agent, in the resin constituent which consists of carboxyl group content resin, a part for molecular weight distribution and gel, the acid number, epoxy value, etc. are controlled, and the binder constituent for toners and toner which improved fixable, offset-proof nature, etc. are proposed.

[0021] It is a fact that the effectiveness merits and demerits excelled [effectiveness] in a certain thing is acquired at the point that these proposals described above raise offset-proof nature. However, since these introduce an acid radical into binding resin, some differences will give negative electrification nature to the toner of a certain thing. Consequently, when it applies to a forward electrification nature toner, at the time of the standup of a toner, and durability, the electrification property under highly humid again or a damp environment will be spoiled, and the fall of development properties, such as image concentration and fogging, will be caused. Furthermore, the increment in toner coherent by being stabilized and being unable to hold the proper amount of electrifications etc. is caused, for example, there are troubles, such as welding, poor cleaning, plugging, and RIKUPOCHI, in a cleaning process, and it has come to obtain a sufficiently satisfactory result.

[0022] Moreover, although these proposals show the effectiveness of making the balance of fixable, offset-proof nature, and blocking resistance improve sharply, development nature and its mechanical strength are still inadequate, when it uses for the large electrophotography equipment of print volume, the room of an improvement is still in endurance, and they need to raise offset-proof nature and BUROKKUNGU-proof nature further. Moreover, when it uses for the machine and the high-speed machine using the fixing assembly which does not use fixing Webb etc., there is still room of an improvement in offset-proof nature.

[0023] On the other hand, generally a toner having forward or negative charge according to the electrification polarity of the electrostatic latent image developed, for this reason adding a color, a pigment, or an electric charge control agent is known. In this, the denaturation object by the polymer which has quarternary ammonium salt, and these lake pigments, the third class amino group or quarternary ammonium salt in a side chain, triphenylmethane dye and these lake pigments, Nigrosine, a fatty-acid metal salt, etc. is known as a forward electric charge control agent.

[0024] However, even if amount of electrifications sufficient in the forward electric charge control agent of these former was given, it was influenced of other toner components, and could not give sufficient amount of electrifications for a toner, generating of the blotch by causing superfluous toner frictional electrification or ununiformity electrification and the increment in toner coherent were caused, and it was easy to generate degradation of development properties, such as an image concentration fall and fogging. This inclination becomes remarkable especially in the forward electrification nature toner which has the acid number. Moreover, there was a problem of the sleeve contamination generated by an electric charge control agent being missing out of a toner, and fixing on the sleeve front face whose it is developer support.

[0025] On the other hand, when a toner is contacted to the sleeve which is developer support and carries out frictional electrification, there is a problem how proper electrification grant stably efficient over a long period of time is maintainable.

[0026] As a sleeve in the image formation equipment using a xerography, a metal, its alloy, or its compound is cast in the shape of a cylinder, for example, and what processed the front face so that it might become surface roughness predetermined by electrolysis, blasting, a file, etc. is used. As a common sleeve base ingredient, the stainless steel proposed by JP,57-66455,A, aluminum, and nickel are used widely.

[0027] However, since adjustment of the amount of toner electrifications is difficult when performing electrification grant of the forward electrification nature toner using the conventional electric charge control agent using these sleeves, for example, the electrification grant force is strong when stainless steel is used as a sleeve base ingredient, the toner which exists near the sleeve front face will have a very high charge, will be intensely drawn by the reflection force on a sleeve front face, and forms an immobile layer. A friction opportunity with the sleeve of a toner decreases by this, and suitable electrification grant is checked. Consequently, it becomes easy to generate the blotch by ununiformity electrification and superfluous electrification of a toner, and, naturally a development property also deteriorates.

[0028] Moreover, although the electrification grant capacity over a forward electrification nature toner is high when aluminum is used as a sleeve base ingredient, it is lacking in endurance because of the softness which the quality of the material has, and easy to generate image degradation by surface wear. Then, in order to give abrasion resistance, the technique which carries out the coat of the metal or plates it was also shown in the aluminum base front face, but while endurance became good by improvement in a degree of hardness of a sleeve front face, compared with stainless steel etc., there is much what has the small electrification grant capacity over a forward electrification nature toner, and it tended to cause poor electrification of a toner.

[0029] Although similarly endurance is good about what prepared the resin layer in the sleeve base ingredient front face When control of the electrification grant property over a toner has constraint, suitable electrification grant capacity cannot be given when it is going to apply to forward electrification nature to negative electrification grant, although the application range is wide, but binding resin has an acid radical especially, the present condition is that it is difficult to carry out electrification grant.

[0030]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the image formation approach and image formation equipment using the toner and this toner which solve the trouble described above.

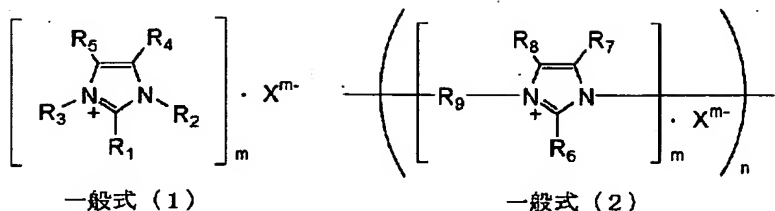
[0031] That is, the purpose of this invention is to improve further fixable, offset-proof nature, and blocking resistance, obtain the uniform toner coat layer which does not have a blotch on developer support, and acquire the high image concentration by which whose cleaning property was stable and endurance was stabilized highly, and low fogging, that is, offer the toner and the image formation approach that an image property stably good over a long period of time is acquired, and image formation equipment.

[0032]

[Means for Solving the Problem] In the toner with which this invention contains binding resin, imidazolium salts, and a coloring agent at least The mixture of the vinyl resin with which this binding resin has the (i) carboxyl group at least, and the vinyl resin which has a glycidyl group, (ii) One or more sorts of members chosen from the group who consists of vinyl resin which has a carboxyl group and a glycidyl group, and (iii) vinyl resin to which the carboxyl group and the glycidyl group reacted are contained. These imidazolium salts are related with the toner characterized by containing the polymer which has the imidazolium salts shown by the following general formula (1), or the imidazolium salts shown by the following general formula (2) as a configuration unit.

[0033]

[Formula 2]



(In the above-mentioned general formula (1) R1, R4, and R5) Hydrogen, the alkyl group which has a substituent, the alkyl group which does not have a substituent, the cycloalkyl radical which has a substituent, The cycloalkyl radical which does not have a substituent, the aryl group which has a substituent, the aryl group which does not have a substituent, The allyl group which has a substituent, the allyl group which does not have a substituent, the aralkyl radical which has a substituent, The aralkyl radical which does not have a substituent, the alkoxy group which has a substituent, the alkoxy group which does not have a substituent, The amino group which has a substituent, the amino group which does not have a substituent, a halogen, or heterocycles are shown, and even if respectively the same, you may differ. R2 and R3 Hydrogen, the alkyl group which has a substituent, the alkyl group which does not have a substituent, the cycloalkyl radical which has a substituent, The cycloalkyl radical which does not have a substituent, the aryl group which has a substituent, the aryl group which does not have a substituent, The allyl group which has a substituent, the allyl group which does not have a substituent, the aralkyl radical which has a substituent, The aralkyl radical which does not have a substituent, the alkoxy group which has a substituent, the alkoxy group which does not have a substituent, Heterocycles are shown, and even if respectively the same, you may differ. Or R1 and R2 R1 and R3 are connected mutually and they may form a ring. Or R4 and R5 It is connected mutually and a ring or heterocycle may be formed. As this substituent There are hydrogen, an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, an allyl group, an aralkyl radical, an alkoxy group, an amino group, an amide group, a halogen, or heterocycles. These May have ether structure or sulfide structure, m shows one or more positive integers, X^{m-} shows an opposite anion, and the above-mentioned general formula (2) shows the polymer which makes imidazolium salts a configuration unit, and sets it to a general formula (2). The alkyl group which does not have hydrogen, the alkyl group in which it has a substituent, and a substituent R6, R7, and R8, The cycloalkyl radical which has a substituent, the cycloalkyl radical which does not have a substituent, The aryl group which has a substituent, the aryl group which does not have a substituent, the allyl group which has a substituent, The allyl group which does not have a substituent, the aralkyl radical which has a substituent, the aralkyl radical which does not have a substituent, The alkoxy group which has a substituent, the alkoxy group which does not have a substituent, The amino group which has a substituent, The amino group, the halogen, or heterocycles which does not have a substituent is shown, and even if respectively the same, you may differ. R7 and R8 It is connected mutually and a ring or heterocycle may be formed. R9 They are the phenylene group which expresses the connection radical and may also include ether linkage, a pro PENIREN radical, a vinylene radical, or an alkylene group. This polymer That what is necessary is just to include imidazolium salts as a configuration unit In that case A connection radical may form a ring structure mutually, and you may combine with a binding resin principal chain as a graft chain. As a substituent There are hydrogen, an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, an allyl group, an aralkyl radical, an alkoxy group, an amino group, an amide group, a halogen, or heterocycles. These you may have ether structure or sulfide structure, m shows one or more positive integers, n shows one or more positive integers, and X^{m-} shows an opposite anion.

[0034] Moreover, in the image-formation approach of having process; which develops this electrostatic latent image with the one component system developer which has the toner which this invention is supported by latent-image formation process; which forms an electrostatic latent image on an electrostatic latent-image supporter, and the developer support top front face, and is conveyed, this developer support is formed with the ingredient with which a front face contains resin at least, and is related with the image-formation approach characterized by to use the toner of the above-mentioned configuration as this toner.

[0035] In order that this invention may furthermore develop latent-image means forming [for forming an electrostatic latent image on an electrostatic electrostatic latent-image supporter, this latent-image supporter], and this electrostatic latent image, In the image formation equipment which has development means; which has the developer support for supporting and conveying the one component system developer which has a toner this developer support It is formed at least with the ingredient with which a front face contains resin, and is related with the image formation equipment characterized by using the toner of the above-mentioned configuration as this toner.

[0036]

[Embodiment of the Invention] In the toner with which this invention persons contain binding resin, imidazolium salts, and a coloring agent at least [whether the mixture of the vinyl resin which has a carboxyl group at least as binding resin, and the vinyl resin which has a glycidyl group is contained, and] Or [whether the vinyl resin which has a carboxyl group and glycidyl is contained, and] Or by containing one or more sorts of members chosen from the group who consists of vinyl resin to which the carboxyl group and the glycidyl group reacted, and containing further specific imidazolium salts It was shown clearly that still better offset-proof nature and blocking resistance are attained, without spoiling the electrification property and fine-particles property as a toner. It is possible to consider as the sleeve to which frictional electrification of this toner is carried out especially, and for the electrification grant

property of having excelled further when what was formed with the ingredient with which a front face contains resin at least was used to be acquired, and to hold still more proper electrification grant stably over a long period of time, and it was shown clearly that a development property is maintainable as a result. Furthermore, when the electrification property and fine-particles property of a toner were excellent, in the cleaning process, it made it possible to prevent troubles, such as welding accompanying aggravation coherent [of toners such as welding, RIKUPOCHI, etc. to a photo conductor by superfluous electrification of a toner,], and fluid, poor cleaning, and toner conveyance plugging.

[0037] Furthermore, the binding resinous principle of this toner has the specific acid number, or when the molecular weight distribution measured by GPC of the THF extractives in this toner have specific molecular weight distribution or contain specific THF insoluble matter in the binding resin in a toner, the above-mentioned effectiveness can be raised more.

[0038] The reason of the effectiveness manifestation in this invention is explained below.

[0039] First, [whether in this toner, the mixture of the vinyl resin which has a carboxyl group, and the vinyl resin which has a glycidyl group is contained, and] With or one or more sorts of members chosen from the group who consists of vinyl resin to which the vinyl resin which has a carboxyl group and a glycidyl group was contained, or the carboxyl group and the glycidyl group reacted When the polymer which has the imidazolium salts shown in a general formula (1) or the imidazolium salts shown in a general formula (2) as a configuration unit was contained, it excelled in uniform frictional electrification nature, and it became clear to have the outstanding property of on the other hand controlling superfluous electrification.

[0040] Although it cannot be solving at present about the mechanism by which superfluous electrification of the toner of this invention is controlled, it is thought that a certain interaction has produced the resin which has a carboxyl group and a glycidyl group, the resin to which these reacted, specific imidazolium salts, or imidazolium salts between the polymers which it has as a configuration unit. Anyway, it is a fact that superfluous electrification of a toner is controlled. For example, since it has the electrification nature stabilized even when stainless steel was used for a sleeve, generating of a blotch is controlled. Moreover, also in a cleaning process, it becomes possible [plugging accompanying aggravation of conveyance nature besides the poor cleaning accompanying aggravation coherent / of the welding or RIKUPOCHI to a photo conductor by superfluous electrification of a toner, or a toner /, and fluid etc.] to prevent the increment in a trouble.

[0041] The toner containing the polymer which has the imidazolium salts which are used by this invention, and which are shown in a general formula (1), or the imidazolium salts shown in a general formula (2) as a configuration unit While highly humid or the development property which there was little fluctuation of an electrification property under a damp environment, and was stabilized can be held Since there is little lack of a polymer which has these imidazolium salts or imidazolium salts from the toner using the resin to which the resin or these which have a carboxyl group or a glycidyl group reacted as a configuration unit, generating of sleeve contamination can be controlled.

[0042] It is thought that the reasons the lack from the toner of a polymer which has these imidazolium salts or imidazolium salts as a configuration unit is controlled are the amine in the polymer which has these imidazolium salts or imidazolium salts as a configuration unit, a carboxyl group in resin, and a mutual reaction with epoxide.

[0043] Moreover, although it showed the good frictional electrification engine performance even if general stainless steel and aluminum, or metal plating was used for the toner used by this invention as the developer support quality of the material in the frictional electrification process with developer support, it became clear that the far excellent electrification engine performance is conventionally shown also in contact to the developer support in which the enveloping layer in which forward frictional electrification contains difficult resin was formed.

[0044] It is known that the toner containing the general forward electrification nature electric charge control agent known from the former, for example, Nigrosine, shows a good forward electrification property by contact to stainless steel. If this toner is contacted to the developer support which has an enveloping layer (for example, carbon black distribution enveloping layer) in a surface layer, when forward electrification nature falls a little and binding resin has a carboxyl group further, the electrification engine performance will fall further. Moreover, the sleeve contamination generated by an electric charge control agent being missing out of a toner, and fixing on the sleeve front face whose it is developer support arises.

[0045] On the other hand, although contact to stainless steel also shows the good electrification engine performance when the polymer which has the specific imidazolium salts used with the toner of this invention or imidazolium salts as a configuration unit is used, the direction in the case of making the developer support currently formed with the ingredient with which a front face contains resin at least contact shows the further excellent electrification engine performance. This inclination is effective especially when binding resin has a carboxyl group, and as compared with the case where stainless steel is made to contact, it became clear that the far high electrification engine performance is shown.

[0046] Consequently, the development capacity of a toner improves, image concentration is high and a high definition image with little fogging is obtained.

[0047] All effectiveness is discovered, when melting kneading of the toner of this invention is carried out at the kneading process in a toner production process etc. and binding resin carries out crosslinking reaction. By including the copolymer which has the carboxyl group unit section, and the copolymer which has the glycidyl group unit section in binding resin, crosslinking reaction is promoted according to a heating process, and the bridge formation resinous principle used as the THF insoluble matter which makes effectiveness, such as offset-proof, discover, or

the amount component of macromolecules is generated.

[0048] Moreover, the electrification property of the whole toner can be stabilized by the reaction and interaction of an imidazole unit, a carboxyl unit, an epoxide unit, and hydro KISHIYU knitting. Moreover, since the electrification stability of an imidazole unit part improves more, when the addition which may function considering an imidazole compound as a forward electrification nature control agent is applied, forward electrification nature good as a forward electrification nature toner can be obtained. Furthermore, electrification inhibition of superfluous electrification of a carboxyl unit, an epoxide unit, and hydro KISHIYU knitting, charge emission, etc. can also be reduced, and it is effective especially when it is forward electrification nature.

[0049] From the reaction of only the copolymer which has the carboxyl group unit section, and the copolymer which has the glycidyl group unit section, offset-proof nature and blocking resistance are demonstrated more effectively, and, moreover, it does not affect fixable. Furthermore, the effectiveness shows up also at the time of fixing, and it is easy to remove the toner which shifted to the fixing roller by cleaning members, such as a web, and hard to produce re-transition of fixing RORAHE. Moreover, since it is hard to generate offset of the toner to a fixing roller, cleaning members, such as Webb, may be omissible. Moreover, a fixing image also becomes strong, contributes on a fixing disposition, and prevents the desorption of the toner from a fixing sheet.

[0050] Compared with concomitant use of a reaction with the reaction metallurgy group compound of only carboxyl group content resin and glycidyl group content resin, this invention is excellent in the balance of fixable and offset-proof nature, and can perform these improvement in the engine performance more effectively.

[0051] In this invention, the acid number of the THF meltable component of a toner shows the acid number of a meltable component to the tetrahydrofuran (THF) solvent.

[0052] the acid number of the THF meltable component of the toner of this invention — 0.1 thru/or 50 mgKOH/g — desirable — further — desirable — 0.5 — or they are 0.5 thru/or 40 mgKOH/g especially preferably 50 mgKOH/g. The toner of this invention can attain the pollution control of heating components, such as better development nature, the sleeve pollution-control effectiveness, and a fixing roller, when a THF meltable component has the desired acid number.

[0053] When a carboxyl group will decrease in binding resin when a carboxyl group and a glycidyl group react, and the acid number will not be measured, it is, but since a hydroxyl group exists in binding resin in this case, the same effectiveness as the above is expectable. for demonstrating such effectiveness more effectively — the acid number of the THF meltable component of a toner — desirable — 0.5 thru/or 30 mgKOH/g — more — desirable — 0.5 — or 0.5 thru/or 20 mgKOH/g are still more preferably good 25 mgKOH/g.

[0054] the inclination for fixable, the development stability by the mutual reaction with an imidazole unit compound, and the sleeve pollution-control effectiveness to decrease when the acid number of the THF meltable component of a toner is less than 0.1 mgKOH/g — becoming — the acid number of the THF meltable component of a toner — 50 mgKOH/g — super — ** — in the case of a forward electrification nature toner, the negative electrification nature of the binding resin in a toner particle becomes strong; and comes to produce instability in the endurance of development at a case.

[0055] moreover, the molecular weight distribution measured by GPC of the THF extractives of a toner in this invention — setting — number average molecular weight — desirable — 1,000 thru/or 40,000 — further — desirable — it is [2,000 thru/or 20,000, and] 3,000 thru/or 15,000 especially preferably — good — weight average molecular weight — desirable — 10,000 thru/or 10,000,000 — it is still more preferably good 20,000 thru/or 5,000,000, and that it is 30,000 thru/or 1,000,000 especially preferably.

[0056] In the chromatogram of GPC of the THF extractives of the toner of this invention, when the above-mentioned mean molecular weight is shown, fixable, offset-proof nature, and blocking resistance can be balanced.

[0057] Each mean molecular weight can attain fixable [good] and blocking resistance by [above-mentioned] being within the limits by this molecular weight distribution. When number average molecular weight is less than 1,000, or when weight average molecular weight is less than 10,000, blocking resistance gets worse, and when number average molecular weight exceeds 40,000, or when weight average molecular weight exceeds 10,000,000, it becomes difficult to obtain sufficient fixable improvement.

[0058] In this invention, it is good for having the Maine peak in molecular weight 4,000 thru/or the field of 30,000 preferably to have the Maine peak in molecular weight 5,000 thru/or the field of 20,000 at best still more preferably in the molecular weight distribution measured by GPC of the THF extractives of a toner. Thereby, each of fixable, offset-proof nature, and blocking resistance can be raised.

[0059] When the Maine peak is less than 4,000 molecular weight, blocking resistance is in an aggravation inclination, and in exceeding molecular weight 30,000, fixable [good] is decreasing.

[0060] It is at best still more desirable that with a molecular weight of 30,000 or less peak areas are 60 thru/or 100% of rate preferably to the whole peak area in the molecular weight distribution measured by GPC of the THF extractives of a toner, and it is [it comes out comparatively and] good 70 thru/or 100% of that a certain things are 75 thru/or 100% of rate at best especially preferably. When a peak area is less than 60%, it is hard coming to obtain the outstanding fixing disposition top effectiveness.

[0061] Moreover, in the molecular weight distribution measured by GPC of the THF extractives in the toner of this invention, it is molecular weight 800,000 thru/or 10,000,000 to have at least one peak in molecular weight 4,000 thru/or 30,000, and to have at least one or more peaks in molecular weight 100,000 thru/or 10,000,000 desirable still more preferably. Furthermore, the thing of molecular weight 100,000 thru/or 800,000 and molecular weight 800,000 thru/or 10,000,000 for which it is alike, respectively and has at least one peak is desirable.

[0062] In the GPC chromatogram of the THF extractives of the toner of this invention, when the above-mentioned peak profile is shown, each of fixable, offset-proof nature, and blocking resistance can be raised.

[0063] By having at least one peak in molecular weight 4,000 thru/or 30,000, fixable [good] and blocking resistance can be attained and it is molecular weight 5,000 thru/or 20,000 preferably. In existing in the field which blocking resistance is in an aggravation inclination and exceeds molecular weight 30,000 when a peak does not exist in molecular weight 4,000 thru/or the field of 30,000 but exists in a with a molecular weight of less than 4,000 field, it becomes difficult to acquire fixable [good]. When it has or more at least one peak in molecular weight 100,000 thru/or 10,000,000, good offset-proof is attained.

[0064] Furthermore, it is desirable that with a molecular weight of 100,000 or more peak areas are 5 thru/or 40% of rate to the whole peak area. When a peak area is less than 5%, a toner tends to exfoliate from transparency (TORAPEN), and in exceeding 40% on the other hand, it tends to become difficult to attain the outstanding fixable improvement.

[0065] In addition, in this invention, the whole peak area means the peak area of a with a molecular weight of 800 or more field.

[0066] It is desirable from a viewpoint on a fixing disposition that the peak in molecular weight 4,000 thru/or the field of 30,000 is the greatest peak (Maine peak).

[0067] The subpeak in molecular weight 800,000 thru/or the field of 10,000,000 It is the component generated by the crosslinking reaction of binding resin, and sufficient effectiveness can be acquired to offset-proof nature. furthermore, in having a peak to molecular weight 100,000 thru/or less than 800,000 field Dispersibility in the toner of the large molecular weight 4,000 of a melt viscosity difference the component of 30,000 and molecular weight 800,000 thru/or the component of 10,000,000 and THF insoluble matter is made good, and development nature becomes good and demonstrates each fixing property effectively.

[0068] The resinous principle of the toner of this invention may contain THF insoluble matter by 0.1 thru/or 60 mass %, and its offset-proof nature improves.

[0069] The THF insoluble matter in the resinous principle of a toner discovers the good mold-release characteristic from heating components, such as a fixing roller, 5 thru/or when doing 60 mass % content of. Since the amount of offset of the toner to heating components, such as a fixing roller and a pressurization roller, decreases sharply and dirt is not generated as a matter of fact when especially applied to a hot calender roll fixing assembly loading machine, the need of attaching Webb who is the cleaning member is lost, and a cleaning member loess fixing assembly can be realized. It is used suitable also for the surfboard fixing method which is a fixing method through films other than a hot calender roll method, and does not have Webb from such an advantage. Moreover, even if the mold-release characteristic of the fixing image from a fixing roller is good and an image comes to a point, generating of the jam by poor fixing separation etc. can be prevented. Even if a jam should be generated in the fixing section and a toner should adhere to a fixing roller or a fixing film, only by passing one established sheet, the greater part of this adhesion toner can be discharged, and soiling on the back of paper can be minimized.

[0070] if the THF insoluble matter in the resinous principle of a toner is contained by 5 thru/or 60 mass %, fixable and offset-proof nature will be improved with sufficient balance — it can make — desirable — 7 thru/or 55 mass % — more preferably, it is good 9 thru/or 50 mass % and that it is 10 thru/or 45 mass % still more preferably, and they discover the good mold-release characteristic from heating components, such as a fixing roller. When applied to especially a high-speed machine, the amount of offset of the toner to heating components, such as a fixing roller, etc. decreases, and there is effectiveness in reduction, reinforcement, etc. of consumption, such as a web which is the cleaning member. Conversely, it is effective also to soiling on the back of paper by the re-imprint of the toner from the cleaning member in first thing in the morning etc. Furthermore, even if the mold-release characteristic of the fixing image from a fixing roller is good and an image comes to a point, generating of the jam by poor fixing separation etc. can be prevented. Even if a jam should be generated in the fixing section, a toner should adhere to a fixing roller and it should be collected so much by the cleaning member, the re-imprint to paper can make the minimum soiling on the back of paper few.

[0071] In the manifestation of effectiveness which was excellent the account of a top when THF insoluble matter was under 5 mass % beginning to decrease and exceeding 60 mass %, fixable not only gets worse, but electrification nature tends to become an ununiformity into a toner.

[0072] The glass transition temperature (T_g) of the toner of this invention has desirable 50–70 degrees C. When T_g is less than 50 degrees C, blocking resistance gets worse, and when exceeding 70 degrees C, fixable falls.

[0073] In this invention, the molecular weight distribution by GPC which used THF of a toner and binding resin as the solvent are measured the following condition.

[0074] In a <measurement of molecular weight distribution by GPC> 40 degree C heat chamber, a column is stabilized, as a solvent, about 100microl impregnation of a sink and the THF sample solution is carried out, and THF is measured by the rate of flow 1ml/m in the column in this temperature. The molecular weight distribution which a sample has in the molecular weight measurement of a sample was computed from the relation of the opposite numeric value of a calibration curve and counted value which were created by several sorts of mono dispersion polystyrene standard samples. It is appropriate to use the standard polystyrene sample of about at least ten points as a standard polystyrene sample for calibration-curve creation, for example using that whose molecular weight by the TOSOH CORP. make or Showa Denko K.K. is 102 to about 107. Moreover, RI (refractive index) detector is used for a detector. In addition, if a column is carried out, are good to combine two or more commercial polystyrene gel columns. For example, shodex by Showa Denko K.K. GPC The combination of KF-801, and 802, 803, 804 and

805,806,807,800P, TSKgel by TOSOH CORP. G1000H (HXL), G2000H (HXL), G3000H (HXL), G4000H (HXL), G5000H (HXL), G6000H (HXL), G7000H (HXL), TSKgurd The combination of column can be mentioned.

[0075] A sample is the following, and is made and produced.

[0076] After paying a sample into THF and leaving it for several hours, it shakes enough, and THF is often mixed (until the coalescence object of a sample is lost), and it puts for further 12 hours or more. It is made for the neglect time amount to the inside of THF to turn into 24 hours or more then. Then, let what passed the sample processing filter (the pore size H-25-2 (TOSOH CORP. make) of 0.2-0.5 micrometers, for example, a my SHORI disk etc., can be used.) be the sample of GPC. Moreover, sample concentration is adjusted so that a resinous principle may become in ml and 0.5-5mg /.

[0077] In this invention, the THF insoluble matter of the resinous principle in a toner and the THF insoluble matter of raw material binding resin are the followings, and are made and measured.

[0078] Weighing capacity of <measurement of THF insoluble matter> binding resin and the toners 0.5-1.0g is carried out (W1g), after evaporating the meltable component solution which put in the extraction thimble (for example, No [by Toyo Roshi Kaisha, Ltd.] .86R), was missing from the Soxhlet extractor, extracted for 10 hours, using THF200ml as a solvent, and was extracted with the solvent, a vacuum drying is carried out at 100 degrees C for several hours, and weighing capacity of the amount of THF meltable resinous principles is carried out (W2g). The weight for a combustion residual ash in a toner is found (W3g).

[0079] A part for a combustion residual ash is called for in the following procedures. About 2.0g sample is paid and weighed precisely to the 30ml magnetic crucible weighed precisely beforehand, and the mass (Wa) g of a sample is weighed precisely. Crucible mass is weighed precisely, after putting a crucible into an electric furnace, heating at about 900 degrees C for 3 hours, cooling radiationally in an electric furnace and making it cool radiationally in a desiccator under ordinary temperature for 1 hour or more. It asks for a part for the combustion residual ash g (Wb) from here.

[0080]

$(Wb/Wa) \times 100 =$ combustion residual ash part content (mass %)

[0081] The weight for a combustion residual ash in a sample is found from this content. THF insoluble matter is called for from the following type.

[0082]

[Equation 1]

$$\text{THF 不溶分} = \frac{(W1 - (W3 + W2))}{W1 - W3} \times 100 (\%)$$

[0083] In the case of binding resin, you may ask for THF insoluble matter from the following formula.

[0084]

[Equation 2]

$$\text{THF 不溶分} = \frac{(W1 - W2)}{W1} \times 100 (\text{質量}\%)$$

[0085] In this invention, it asks for the acid number (JIS acid number) of the THF meltable component of a toner, and binding resin by the following approaches.

[0086] <Measurement of the acid number> basic operation is JIS. It applies to K-0070.

1) A sample removes and uses additives other than a meltable component beforehand, or calculates beforehand the contents (insoluble matter in a coloring agent and binding resin etc.) of the meltable component in a toner and binding resin. The grinding article 0.5-2.0 of a sample (g) is weighed precisely, and weight of the meltable component of a toner or binding resin is set to W (g).

2) Pay a sample to the beaker of 300 (ml), add the mixed liquor 150 (ml) of toluene/ethanol (4/1), and dissolve.

3) Titrate using potentiometric titration equipment using the ethanol solution of KOH of 0.1 mol/l (for example, automatic titration using potentiometric titration equipment AT-400 (win workstation) and the ABP-410 electric buret by Kyoto electronic incorporated company can be used).

4) Set the amount of the KOH solution used at this time to S (ml), measure a blank to coincidence and set the amount of the KOH solution used at this time to B (ml).

5) Calculate the acid number by the degree type. f is the factor of KOH.

[0087] Acid-number (mgKOH/g) = $\{(S-B) \times f \times 5.61\} / W$ [0088] The measuring method of the glass transition temperature of the toner of this invention is shown below.

[0089] A differential scanning calorimeter (DSC measuring device) and DEC-7 (PerkinElmer, Inc. make) are used for the glass transition temperature (Tg) of a <measurement of glass transition temperature of toner> toner, and it is ASTM. It measures according to D 3418-82.

[0090] The department of a measurement trial carries out weighing capacity of the 5-20mg 10mg to a precision preferably.

[0091] This is put in into an aluminum pan and it measures under ordinary temperature normal relative humidity by the programming rate of 10 degrees C / min between 30-200 degrees C of measurement temperature requirements, using an empty aluminum pan as a reference.

[0092] In this temperature up process, specific heat change is obtained in the range of 40-100-degree C temperature.

[0093] Let the intersection of the line of the midpoint of the base line after coming out before the specific heat

change at this time comes out, and a differential heat curve be the glass transition temperature T_g of the toner in this invention.

[0094] In this invention, a toner contains the vinyl resin which has a carboxyl group, the vinyl resin which has a glycidyl group, the vinyl resin which has a carboxyl group and a glycidyl group, or the resin to which these functional groups were made to react.

[0095] The following are mentioned as a monomer which has the carboxyl group unit which constitutes the vinyl resin which has a carboxyl group.

[0096] As a monomer which has a carboxyl group unit, partial saturation dicarboxylic acid [such as partial saturation monocarboxylic acid, such as an acrylic acid, a methacrylic acid, alpha-ethyl acrylic acid, a crotonic acid, a cinnamonic acid, a vinyl acetic acid, isocrotonic acid, tiglic acid, and angelic acid, and these alpha- or beta-alkyl derivative, a fumaric acid, a maleic acid, a citraconic acid, an alkenyl succinic acid, an itaconic acid, mesaconic acid, a dimethyl maleic acid, and a dimethyl fumaric acid], monoester derivative [of those], anhydride and alpha-, or beta-alkyl derivative is mentioned, for example.

[0097] The monomer which has such a carboxyl group unit can obtain this carboxyl group content vinyl resin independent or by mixing and carrying out copolymerization to a vinyl system monomer with a well-known polymerization method.

[0098] The acid number of carboxyl group content vinyl resin has 0.5 thru/or desirable 60 mgKOH/g. Although good offset-proof nature becomes there is little structure of cross linkage and is hard to be attained since the crosslinking reaction part of a carboxyl group and a glycidyl group decreases in the case of less than 0.5 mgKOH/g, a certain amount of compensation can be performed by using the vinyl resin which has the high glycidyl group of epoxy value in such a case. In exceeding 60 mgKOH/g, in the case of a forward electrification nature toner, the negative electrification nature of the binding resin in a toner particle becomes strong, image concentration falls, and there is an inclination which fogging increases. The glass transition temperature (T_g) of the vinyl resin which has a carboxyl group has desirable 40-70 degrees C. When T_g is less than 40 degrees C, the blocking resistance of a toner gets worse, and when exceeding 70 degrees C, fixable [of a toner] gets worse.

[0099] In the vinyl resin which has a carboxyl group, as for number average molecular weight, 1,000 thru/or 40,000 are desirable in order to attain fixable [good], and 10,000 thru/or 1,000,000 are desirable [weight average molecular weight] in order to attain good offset-proof nature and blocking resistance.

[0100] In the vinyl resin which has a carboxyl group, as for the peak molecular weight of a low molecular weight constituent, 4,000 thru/or 30,000 are desirable in order to attain fixable [good], and 100,000 thru/or 1,000,000 are desirable [the peak molecular weight of the amount component of giant molecules] in order to attain good offset-proof nature and blocking resistance. When a low molecular weight constituent and the amount component of macromolecules fill the range of the above-mentioned molecular weight distribution, both low-temperature fixable one and offset-proof nature can be further attained to altitude.

[0101] Furthermore, in order to raise distribution of a toner constituent, as for this vinyl resin, it is desirable that THF insoluble matter is below 10 mass %, and also it is good that it is below 5 mass %.

[0102] As a polymerization method which can be used for this invention as the synthetic approach of the amount component copolymer of macromolecules, a bulk-polymerization method, a solution polymerization method, an emulsion-polymerization method, and a suspension-polymerization method are mentioned.

[0103] Among these, an emulsion-polymerization method is an approach of making water distributing an almost insoluble monomer (monomer) in the aqueous phase as a small particle with an emulsifier, and performing a polymerization using a water-soluble polymerization initiator. By this approach, accommodation of heat of reaction is easy, since the phase (oil phase which consists of a polymer and a monomer) and aqueous phase to which a polymerization is performed are another, a termination reaction rate is small, as a result, a rate of polymerization is large, and a high-polymer thing is obtained. Furthermore, since a polymerization process's being comparatively easy and a polymerization product are very fine particles, in manufacture of a toner, there is an advantageous point as the manufacture approach of the binder resin for toners from the reasons nil why mixing with the additive of a coloring agent, and an electric charge control agent and others is easy etc.

[0104] However, actuation of a salting-out etc. is required for a polymer to tend to become impure for the added emulsifier, and take out a polymer, and in order to avoid this inconvenience, a suspension-polymerization method is convenient.

[0105] In a suspension-polymerization method, it is good to carry out to the drainage system solvent 100 mass section below in the monomer 100 mass section (preferably 10 - 90 mass section). As an usable dispersant, polyvinyl alcohol, a polyvinyl alcohol partial saponification object, calcium phosphate, etc. are used, and, generally it is used in 0.05 - 1 mass section to the drainage system solvent 100 mass section. Although 50-95 degrees C is suitable for polymerization temperature, it is suitably chosen by the initiator to be used and the polymer made into the purpose.

[0106] In order to attain the purpose of this invention, as for the amount polymer of macromolecules used for preparation of a resin constituent, it is desirable to use together with a polyfunctional polymerization initiator independent or a monofunctional nature polymerization initiator which is illustrated below, and to generate.

[0107] As an example of a polyfunctional polymerization initiator of having polyfunctional structure 1 and 1-G tert-butyl peroxide - 3, 3, a 5-trimethyl cyclohexane, 1, 3-screw-(t-butyl PAOKI seesaw propyl) benzene, 2, the 5-dimethyl -2, 5-(tert-butyl peroxide) hexane, 2, the 5-dimethyl -2, 5-G (tert-butyl peroxide) hexane, Tris-(tert-butyl peroxide) triazine, 1, and 1-G t-butylperoxycyclohexane, 4 2,2-Di-t-butyl-peroxy-butane, 4 - G t-butyl

PAOKISHIBA relic acid-n-butyl ester, G tert-butyl peroxide hexa hydro terephthalate, a G t-butyl par OKISHIAZE rate, A G tert-butyl peroxide trimethyl horse mackerel peat, 2, and 2-screw-(4 and 4-G t-butylperoxycyclohexyl) propane, The polyfunctional polymerization initiator which has the functional group which has polymerization initiation functions, such as two or more peroxide radicals, in 1 intramolecular like 2 and 2-t-butyl par OKISHIOKUTAN and various polymer oxide, And diaryl peroxi dicarbonate, t-butyl par oxymaleic acid, It is chosen as 1 intramolecular like t-butyl PAOKI sialyl carbonate and t-butyl PAOKISHIISO propyl fumarate from the polyfunctional polymerization initiator which has both a functional group and the polymerization nature partial saturation radical which has polymerization initiation functions, such as a peroxide radical.

[0108] An among these more desirable thing is 1 and 1-G tert-butyl peroxide. - They are a 3, 3, 5-trimethyl cyclohexane, 1, and 1-G t-butylperoxycyclohexane, G tert-butyl peroxide hexa hydro terephthalate, G t-butyl par OKISHIAZE rate and 2, and 2-screw-(4 and 4-G t-butylperoxycyclohexyl) propane and t-butyl PAOKI sialyl carbonate.

[0109] In order to satisfy the various engine performance demanded as a binder for toners, as for these polyfunctional polymerization initiators, it is desirable to be used together with two organic functions or a monofunctional nature polymerization initiator. It is desirable to use together with the polymerization initiator which has half-life 10 hours lower than the decomposition temperature for obtaining half-life 10 hours of this polyfunctional polymerization initiator especially.

[0110] Specifically, it is benzoyl peroxide, 1, and 1-di-tert-butyl peroxide. - The azo and the diazo compound like 3, 3, 5-trimethyl cyclohexane, n-butyl -4, 4-di-tert-butyl peroxide valerate, JIKUMIRU peroxide, alpha, and alpha'-screw (t-butyl par OKISHIJI isopropyl) benzene, t-butyl par OKISHIKUMEN, the organic peroxide like G t-butyl peroxide, azobisisobutyronitril, and diazo aminoazobenzene are mentioned.

[0111] Although you may add in a monomer to said polyfunctional polymerization initiator and coincidence, in order to keep the effectiveness of this polyfunctional polymerization initiator proper, as for these polymerization initiators, it is desirable to add, after the half-life which this polyfunctional polymerization initiator shows in a polymerization process passes.

[0112] As for these initiators, it is desirable to use from the point of effectiveness in 0.01 - 10 mass section to the monomer 100 mass section.

[0113] A well-known approach can be used as the synthetic approach of a low molecular weight constituent. However, by the bulk-polymerization method, although the polymer of low molecular weight can be obtained by carrying out a polymerization at an elevated temperature and termination reaction speeding up, there is a trouble of being hard to control a reaction. In that respect, for being able to obtain a low-molecular-weight polymer easily on mild conditions by adjusting the amount of initiators, and reaction temperature, using the difference of the chain transfer of the radical by the solvent, and obtaining the low molecular weight constituent in carboxyl group content vinyl resin by the solution polymerization method, it is desirable.

[0114] As a solvent used by solution polymerization, a xylene, toluene, a cumene, cellosolve acetate, isopropyl alcohol, or benzene is used. When using a styrene monomer, a xylene, toluene, or a cumene is desirable. A solvent is suitably chosen by the polymer which carries out a polymerization. Although it changes as reaction temperature with the solvent to be used, a polymerization initiator, and polymers which carry out a polymerization, it is good to usually carry out at 70-230 degrees C. In solution polymerization, it is desirable to carry out in the monomer 30 mass section - 400 mass section to the solvent 100 mass section.

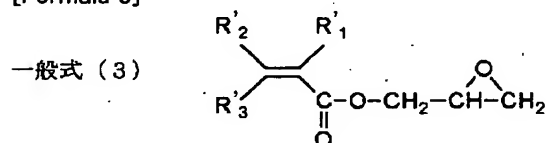
[0115] Furthermore, it is also desirable at the time of polymerization termination to mix other polymers in a solution, and it can mix several sorts of polymers at it.

[0116] They are the ester of glycidyl alcohol and unsaturated carboxylic acid, partial saturation glycidyl ether, etc. that what is necessary is just the compound which has a vinyl group and epoxide as a monomer which has the glycidyl group unit which constitutes the vinyl resin which has a glycidyl group. For example, metaglycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, acrylic-acid beta-methyl glycidyl, methacrylic-acid beta-methyl glycidyl, allyl glycidyl ether, allyl compound beta-methyl glycidyl ether, etc. are mentioned.

[0117] The glycidyl monomer especially expressed with the following general formula (3) is used preferably.

[0118]

[Formula 3]



(R'1, R'2, and R'3 show hydrogen, an alkyl group, an aryl group, an aralkyl radical, a carboxyl group, and an alkoxy carbonyl group among a formula.)

[0119] It can mix and the monomer which has such a glycidyl group unit can obtain this glycidyl group content vinyl resin independent or by carrying out copolymerization to a vinyl system monomer with a well-known polymerization method.

[0120] the vinyl resin which has a glycidyl group — weight average molecular weight (Mw) — desirable — 2,000 thru/or 100,000 — it is more preferably good 2,000 thru/or 50,000, and that it is 3,000 thru/or 40,000 still more preferably. When Mw is less than 2,000, even if molecular weight increases in the crosslinking reaction in binding resin, there may be much chain cutting in a kneading process, and the effectiveness to offset-proof nature may

decrease. When Mw exceeds 100,000, it may come to affect fixable. The thing of 0.05 thru/or 5.0 eq/kg has [the vinyl resin which has a glycidyl group] desirable epoxy value. 0. In the case of less than 05 eq/kg, crosslinking reaction cannot occur easily, there are few amounts of generation of the amount component of macromolecules or THF insoluble matter, and the effectiveness to offset-proof nature decreases. 5. When exceeding 0 eq/kg, while crosslinking reaction becomes easy to occur, there is much chain cutting in a kneading process, and the effectiveness to offset-proof nature decreases.

[0121] Furthermore, in order to perform crosslinking reaction more effectively, as for this vinyl resin, it is desirable that THF insoluble matter is below 10 mass %, and also it is good that it is below 5 mass %.

[0122] 1Eq of carboxyl groups in the vinyl resin with which the vinyl resin which has the glycidyl group of this invention has a carboxyl group — receiving — a glycidyl group — 0.01 thru/or 100.0Eq — desirable — 0.03 thru/or 10.0Eq — further — desirable — the mixing ratio of 0.05 thru/or 5.0Eq — being used at a rate is desirable.

[0123] When a glycidyl group is less than 0.01Eq, the point constructing a bridge decreases in binding resin, and it is hard coming to be discovered of the effectiveness by crosslinking reaction, such as offset-proof nature. Moreover, if it exceeds 100Eq, while crosslinking reaction becomes easy to occur, the effect on development nature may come out of it.

[0124] It asks for the epoxy value of glycidyl group content vinyl resin by the following approaches.

[0125] <Measurement of epoxy value> basic operation is JIS. It applies to K-7236.

(1) Weigh 0.5-2.0 (g) precisely for a sample, and set weight of binding resin to W (g).

(2) Pay a sample to the beaker of 300 (ml) and dissolve in chloroform 10ml and 20ml of acetic acids.

(3) Add 10ml of tetraethylammonium bromide acetic-acid solutions to this solution.

(4) Titrate using potentiometric titration equipment using the perchloric acid acetic-acid solution of 0.1 mol/l. (For example, automatic titration of ** can be used using potentiometric titration equipment AT-400 (win workstation) and the ABP-410 electric buret by Kyoto electronic incorporated company.)

(5) Set the amount of the perchloric acid acetic-acid solution used at this time to S (ml), measure a blank to coincidence and set the amount of the perchloric acid acetic-acid solution used at this time to B (ml).

(6) Calculate epoxy value by the degree type. f is the factor of a perchloric acid acetic-acid solution.

[0126] Epoxy value (eq/kg) = $0.1 \times f \times (S - B) / W$ [0127] In the vinyl resin which has a carboxyl group and a glycidyl group, as for number average molecular weight, 1,000 thru/or 40,000 are desirable in order to attain fixable [good].

Moreover, as for weight average molecular weight, 10,000 thru/or 1,000,000 are desirable in order to attain good offset-proof nature and BUROKKUNGU-proof nature. Target resin is obtained by introducing the acid number and epoxy value like the above-mentioned to resin with such molecular weight. In this vinyl resin, in order to improve the dispersibility of a toner component, it is desirable that THF insoluble matter is below 10 mass %, and also it is good that it is below 5 mass %.

[0128] The following [monomer / which carries out copolymerization to a carboxyl group content monomer and a glycidyl group content monomer / vinyl] are mentioned.

[0129] For example, styrene; o-methyl styrene, m-methyl styrene, p-methyl styrene, p-methoxy styrene, p-phenyl styrene, p-KURORU styrene, 3, 4-dichloro styrene, p-ethyl styrene, 2, 4-dimethyl styrene, p-n-butyl styrene, p-tert-butyl styrene, p-n-hexyl styrene, The styrene derivative like p-n-octyl styrene, p-n-nonyl styrene, p-n-DESHIRU styrene, and p-n-dodecyl styrene; Ethylene, The ethylene partial saturation monoolefins like a propylene, a butylene, and an isobutylene; A butadiene, The partial saturation polyenes like an isoprene; A vinyl chloride, a vinylidene chloride, The halogenation vinyl like vinyl bromide and **-ized vinyl; Vinyl acetate, propionic-acid vinyl, The vinyl ester like BENZOE acid vinyl; A methyl methacrylate, ethyl methacrylate, Methacrylic-acid propyl, n-butyl methacrylate, methacrylic-acid isobutyl, N-octyl methacrylate, methacrylic-acid dodecyl, a methacrylic acid (2-ethylhexyl), Stearyl methacrylate, methacrylic-acid phenyl, dimethylaminoethyl methacrylate, alpha-methylene aliphatic series monocarboxylic acid ester like diethylaminoethyl methacrylate; A methyl acrylate, An ethyl acrylate, acrylic-acid n-butyl, isobutyl acrylate, Acrylic-acid propyl, acrylic-acid n-octyl, acrylic-acid dodecyl, An acrylic acid (2-ethylhexyl), acrylic-acid stearyl, an acrylic acid (2-KURORU ethyl), The acrylic ester like acrylic-acid phenyl; Vinyl methyl ether, The vinyl ether like vinyl ethyl ether and the vinyl isobutyl ether; A vinyl methyl ketone, The vinyl ketones; N-vinyl pyrrole like a vinyl hexyl ketone and a methyl isopropenyl ketone, N-vinylcarbazole, N-vinyl indole, and the N-vinyl compound; vinyl naphthalene like N-vinyl pyrrolidone; the acrylic-acid derivative or methacrylic-acid derivative like acrylonitrile, a methacrylonitrile, and acrylamide is mentioned. These vinyl system monomers mix independent or two monomers or more, and are used.

[0130] Combination of a monomer which serves as a styrene system copolymer and a styrene-acrylic copolymer also in these is desirable, and it is desirable to contain a styrene system copolymer component or a styrene-acrylic copolymer component more than 60 mass % at least in this case in respect of fixable or miscibility.

[0131] As binding resin used for the toner of this invention, use of the following polymer in addition to this is also possible.

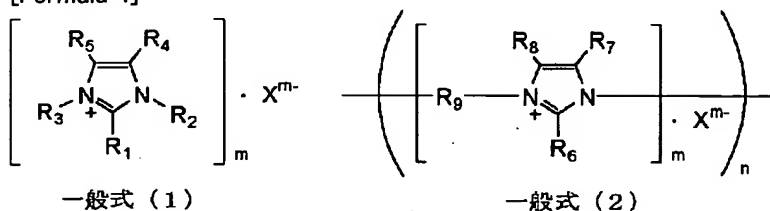
[0132] For example, polystyrene, Polly p-KURORU styrene, the styrene like polyvinyl toluene, and the single polymer of the substitution product; A styrene-p-KURORU styrene copolymer, A styrene-vinyltoluene copolymer, a styrene-vinyl naphthalene copolymer, A styrene-acrylic ester copolymer, a styrene-methacrylic ester copolymer, A styrene-alpha-Krol methyl-methacrylate copolymer, a styrene acrylonitrile copolymer, A styrene-vinyl methyl ether copolymer, a styrene-vinyl ethyl ether copolymer, A styrene-vinyl methyl ketone copolymer, a styrene-butadiene copolymer, A styrene-isoprene copolymer, the styrene system copolymer like a styrene-acrylonitrile-indene copolymer; A polyvinyl chloride, Phenol resin, natural denaturation phenol resin, natural resin denaturation maleic

resin, Acrylic resin, methacrylic resin, polyvinyl acetate, silicone resin, polyester resin, polyurethane, polyamide resin, furan resin, an epoxy resin, xylene resin, a polyvinyl butyral, terpene resin, cumarone indene resin, and petroleum system resin can be used.

[0133] When using imidazolium salts in the toner of this invention, the polymer which has the imidazolium salts or imidazolium salts shown by the following general formula (1) or (2) as a configuration unit is used.

[0134]

[Formula 4]



[0135] The alkyl group in which R1, R4, and R5 in the above-mentioned general formula (1) have hydrogen and a substituent, The alkyl group which does not have a substituent, the cycloalkyl radical which has a substituent, the cycloalkyl radical which does not have a substituent, The aryl group which has a substituent, the aryl group which does not have a substituent, the allyl group which has a substituent, The allyl group which does not have a substituent, the aralkyl radical which has a substituent, the aralkyl radical which does not have a substituent, The radical chosen from the alkoxy group which has a substituent, the alkoxy group which does not have a substituent, the amino group which has a substituent, the amino group which does not have a substituent, a halogen, or heterocycles is shown, and even if respectively the same, you may differ. The alkyl group which does not have hydrogen, the alkyl group in which it has a substituent, and a substituent R2 and R3, The cycloalkyl radical which has a substituent, the cycloalkyl radical which does not have a substituent, The aryl group which has a substituent, the aryl group which does not have a substituent, the allyl group which has a substituent, The allyl group which does not have a substituent, the aralkyl radical which has a substituent, the aralkyl radical which does not have a substituent, the alkoxy group which has a substituent, the alkoxy group which does not have a substituent, and the radical chosen from heterocycles are shown, and even if respectively the same, you may differ. Moreover, R1, R2, or R1 and R3 are connected mutually, and they may form a ring. Moreover, R4 and R5 are connected mutually and they may form a ring or heterocycle. As a substituent, there are hydrogen; an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, an allyl group, an aralkyl radical, an alkoxyl group, an amino group, an amide group, a halogen, and heterocycles. These may have the ether and sulfide structure. m is one or more positive integers, and X^{m-} shows an opposite anion.

[0136] The above-mentioned general formula (2) shows the polymer which makes imidazolium salts a configuration unit. R6, R7, and R8 in a general formula Hydrogen, the alkyl group which has a substituent, the alkyl group which does not have a substituent, the cycloalkyl radical which has a substituent, The cycloalkyl radical which does not have a substituent, the aryl group which has a substituent, the aryl group which does not have a substituent, The allyl group which has a substituent, the allyl group which does not have a substituent, the aralkyl radical which has a substituent, It is the aralkyl radical which does not have a substituent, the alkoxy group which has a substituent, the alkoxy group which does not have a substituent, the amino group which has a substituent, the amino group which does not have a substituent, a halogen, or heterocycles, and even if respectively the same, you may differ. Moreover, R7 and R8 are connected mutually and they may form a ring or heterocycle. R9 expresses the connection radical and is the phenylene which may also include ether linkage, pro PENIREN, vinylene, and an alkylene group. This polymer should just contain imidazolium salts as a configuration unit. In that case, a connection radical may form a ring structure mutually, and you may combine with a binding resin principal chain as a graft chain. As a substituent, there are hydrogen, an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, an allyl group, an aralkyl radical, an alkoxy group, an amino group, an amide group, a halogen, and heterocycles. These may have the ether and sulfide structure. m is one or more positive integers, n is one or more positive integers, it is the positive integer of 2-100 preferably, and X^{m-} shows an opposite anion.

[0137] In the polymer which has the imidazolium salts shown by the imidazolium salts or the general formula (2) shown by the above-mentioned general formula (1) as a configuration unit, the outstanding electrification property and the outstanding distributed property in the inside of a toner are realizable by choosing the class of imidazolium salts, and the class of opposite anion. It becomes what was excellent also in the development property as this result.

[0138] Although such combination cannot be limited uniquely, in order to make forward high electrification nature give a toner, in a general formula (1), even if R1, R2, R3, R4, and R5 are the same respectively, they may differ from each other, and they may have a substituent, respectively, and 1-40 carbon numbers are desirable [five / hydrogen, an alkyl group, a cycloalkyl radical an aryl group, an allyl group, an aralkyl radical, and heterocycles are desirable, and] respectively. As a substituent, an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, an allyl group, an aralkyl radical, an alkoxyl group, a ring and heterocycle, a halogen, etc. are mentioned. Moreover, that in which R1, R2, or R1 and R3 were connected mutually, they formed the ring in, and they formed four membered-rings or five membered-rings is also desirable. Moreover, as for R4 and R5, what was connected mutually and formed a ring or heterocycle is desirable.

[0139] In a general formula (2), a hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, an allyl group, an aralkyl radical, and the heterocycles of R6, R7, and R8 are desirable. You may differ, even if respectively the same, and you may have a substituent, respectively, and 1-40 carbon numbers are desirable respectively. As a substituent, an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, an allyl group, an aralkyl radical, an alkoxy group, a ring and heterocycle, a halogen, etc. are mentioned. Moreover, as for R7 and R8, what was connected mutually and formed a ring and heterocycle is desirable. The alkylene group of carbon numbers 1-8 is desirable, the alkylene group of the carbon numbers 1-8 including ether linkage of R9 is also desirable, and what is combined with the polymer principal chain at the graft chain is desirable.

[0140] As a polymer in which imidazolium salts carry out a graft Polystyrene, Poly p-KURORU styrene, the styrene like polyvinyl toluene, and the single polymer of the substitution product; A styrene-p-KURORU styrene copolymer, A styrene-vinyltoluene copolymer, a styrene-vinyl naphthalene copolymer, A styrene-acrylic ester copolymer, a styrene-methacrylic ester copolymer, A styrene-alpha-Krol methyl-methacrylate copolymer, a styrene acrylonitrile copolymer, A styrene-vinyl methyl ether copolymer, a styrene-vinyl ethyl ether copolymer, A styrene-vinyl methyl ketone copolymer, a styrene-butadiene copolymer, A styrene-isoprene copolymer and styrene system copolymer; like a styrene-acrylonitrile-indene copolymer — polyvinyl chloride; — phenol resin; — natural denaturation phenol resin; — natural resin denaturation maleic resin; — acrylic resin; — methacrylic system resin; — polyvinyl acetate; — silicone resin; — polyester resin; — polyurethane; — polyamide resin; — furan resin; — epoxy resin; — xylene resin; — polyvinyl-butylal; — rosin resin; — denaturation rosin resin; — terpene resin; — cumarone-indene-resin; — petroleum system resin can be used.

[0141] When each carbon number of R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, and R8 exceeds 40 Since the softening temperature of the polymer itself which has imidazolium salts or imidazolium salts as a configuration unit falls, in the melting kneading process at the time of toner manufacture, the melt viscosity of this polymer falls, distribution into a toner tends to become an ununiformity, and, as a result, it becomes easy to generate degradation of an image property.

[0142] Moreover, the polymer which makes a configuration unit the imidazolium salts or imidazolium salts in this invention has an opposite anion.

[0143] As an inorganic system anion, for example, halogen ion, such as F⁻, Cl⁻, Br⁻, and I⁻, OH⁻, SO4²⁻, NO3⁻, PO4³⁻, CH3COO⁻, CH3SO3⁻, CH3C6H4SO3⁻, C2H5OSO3⁻, BF4⁻, MoO4²⁻, Polyacid ion, such as WO4²⁻, ClO4⁻, SiF6²⁻ and [TeMo6O24]6⁻, [H2W12O42] 10⁻, [PMo12O40]3⁻, and [PW12O4]3⁻, heteropolyacid ion, etc. are mentioned. As an organic system anion, the sulfonic-acid ion of carbon numbers 1-24, the carboxylic-acid ion of carbon numbers 1-24, the sulfuric-acid monoalkyl ester anion of carbon numbers 1-24, tetra-phenyl boron ion, etc. are mentioned. In these, halogen ion, SO4²⁻, MoO4²⁻, WO4²⁻, CH3C6H4SO3⁻, hydroxy naphth sulfonic-acid ion, benzoic-acid ion, and the sulfuric-acid monoalkyl ester anion of carbon numbers 1-6 are desirable from the ease on manufacture, and the preservation stability of a compound.

[0144] the polymer which has the imidazolium salts shown by the general formula (1) in this invention, and the imidazolium salts shown by the general formula (2) as a configuration unit — imidazolium salts conversion — the binding resin 100 mass section — receiving — the 0.01 - 20.0 mass section — it is preferably good the 0.1 - 10.0 mass section and to carry out 0.5-7.0 mass section addition more preferably. When there are few additions than the 0.01 mass section, a toner cannot fully have the amount of electrifications and the effectiveness which added the polymer which makes imidazolium salts or imidazolium salts a configuration unit does not show up. On the other hand, when there are more additions than the 20.0 mass sections, it becomes superfluous addition and a maldistribution is caused in a toner, it tends to exist by floc, or the abundance of the imidazolium salts per each toner particle tends to become an ununiformity, and it is not desirable.

[0145] Superfluous electrification in a cleaning process can be made to prevent from containing the binding resin which uses as a component the vinyl resin which has a carboxyl group, and the resin to which the vinyl resin which has a glycidyl group reacted in this invention toner, and the polymer which has the imidazolium salts expressed with a general formula (1), or the imidazolium salts shown by the general formula (2) as a configuration unit. Consequently, reduction of electrostatic adhesion to a photo conductor drum, prevention of electrostatic condensation of a toner, and the discharge to a photo conductor drum from the waste toner charged still more superfluously can be prevented.

[0146] By reducing electrostatic adhesion to a photo conductor drum, even if a toner lump is generated, it is easy to clean, and generating of welding can be prevented. By preventing electrostatic condensation of a toner, the float of the cleaning blade by generating of a toner aggregate is pressed down, and poor cleaning is prevented. By preventing the discharge to a photo conductor drum from the waste toner charged superfluously, the electrostatic discharge of a drum can be prevented and generating of RIKUPOCHI can be prevented.

[0147] Moreover, the polymer which has the imidazolium salts or imidazolium salts used by this invention as a configuration unit can also be conventionally used combining a well-known electric charge control agent.

[0148] By containing the polymer which has these imidazolium salts or imidazolium salts as a configuration unit, these can work as a forward electric charge control agent, and can use the toner in this invention as a forward electrification nature toner. Furthermore, it is also possible to add a well-known forward electric charge control agent conventionally. moreover — or it is also possible by adding a well-known negative electric charge control agent conventionally to use it as a negative electrification nature toner.

[0149] As an approach of making a toner containing an electric charge control agent, there are an approach of adding inside a toner and a method of *(ing) outside. although the amount of these electric charge control agents used is not what is determined by the toner manufacture approach including the class of binding resin, the existence

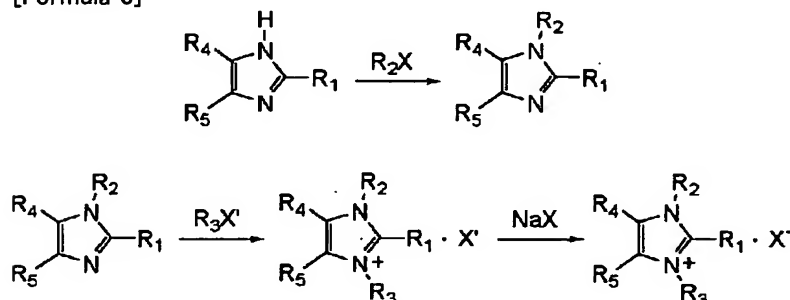
of other additives, and the distributed approach, and is determined uniquely — desirable — the binding resin 100 mass section — receiving — 0.1 – 10 mass section — it is more preferably used in the range of 0.1 – 5 mass section.

[0150] The imidazolium salts used by this invention are compounded as follows.

[0151] Although the imidazolium salts shown by the general formula (1) are compoundable by some approaches, 1 and 3-non-permuted imidazole can be compounded, for example, at least 1 and 3- can be alkylated with an alkylating agent, and it can obtain by finally exchanging an opposite anion (refer to degree type).

[0152]

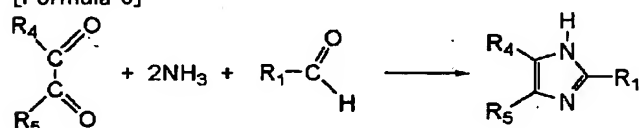
[Formula 5]



[0153] 1 and 3-non-permuted imidazole derivatives can also be obtained by for example making an aldehyde and ammonia react to a 1 and 2-dicarbonyl compound, although the thing of varieties is marketed (refer to degree type).

[0154]

[Formula 6]

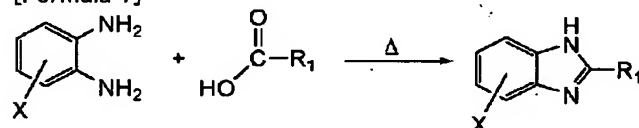


[0155] A glyoxal, a methylglyoxal, a dimethyl glyoxal, benzyl, etc. are mentioned as a 1 and 2-dicarbonyl compound. Formaldehyde, an acetaldehyde, a benzaldehyde, etc. are mentioned as an aldehyde. The approach using ammonium acetate as ammonia etc. is mentioned in alcoholic ammonia and a glacial acetic acid.

[0156] 1 and 3-non-permuted benzimidazole is obtained by heating o-phenylenediamines and a carboxylic acid (refer to degree type).

[0157]

[Formula 7]



(X expresses alkyl groups (a methyl group, ethyl group, etc.), a nitro group, an acetoxyl group, etc.)

[0158] As o-phenylenediamines, o-phenylenediamine, 3, 4-diaminotoluene, 3, and 4-diaminonitrobenzene etc. is mentioned.

[0159] As a carboxylic acid, a fatty acid (a formic acid, an acetic acid, a propionic acid, stearin acid) and aromatic carboxylic acid (a benzoic acid, para hydroxybenzoic acid, etc.) are mentioned.

[0160] Although a reaction is usually performed in dilute hydrochloric acid, a non-solvent and yield sufficient also by underwater may be given. Although reaction temperature is usually performed at 80–100 degrees C, in the case of aromatic carboxylic acid, the high temperature of 150–200 degrees C is required in many cases.

[0161] Imidazolium salts can be obtained by the reaction of 1 and 3-imidazole derivatives obtained as mentioned above and an alkylating agent. That alkylation alkylates only the 1st place at the reaction of imidazole derivatives and the alkylating agent of equimolar can also alkylate the 1st place and the 3rd place to coincidence at a reaction with the alkylating agent of 2 double mol.

[0162] As an alkylating agent, alkyl halide (methyl crawler the id, a butyl star's picture, a benzyl crawler the id, a KISHIRI range crawler id etc.), dialkyl sulfuric acids (a dimethyl sulfate, diethyl sulfate, etc.), trialkyl phosphate (trimethyl phosphate etc.), etc. are mentioned.

[0163] As a reaction solvent, although those partially aromatic solvents are mentioned, other mixture of the solubility of a raw material and a product and reaction yield to alcohols and they of halogenated hydrocarbon, such as hydrocarbon; chloroform, such as aprotic polar-solvent; benzene, such as ketones; dimethylformamides, such as alcohols; acetones, such as a methanol, ethanol, and isopropanol, and a methyl ethyl ketone, dimethylacetamide, and dimethyl sulfoxide, toluene, and a xylene, a carbon tetrachloride, a dichloroethane, and tetrachloroethane, etc. is desirable.

[0164] Reaction temperature is usually 0–150 degrees C. It is made to react below 50 degrees C for suspending a

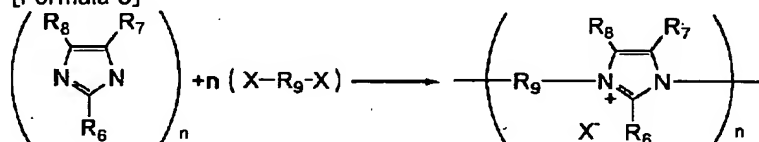
reaction in the place where only the 1st place was alkylated, and in order to also make the 3rd place alkylate, it is made to react above 50 degrees C. Moreover, strong bases (NaOH, KOH, etc.) can also be made to live together in order to neutralize the hydrogen halide generated to the system of reaction. It is desirable to make a strong base live together from the field of yield.

[0165] Moreover, it is also changeable into structures other than the opposite anion obtained by making the opposite anion of the imidazolium salts obtained by the above-mentioned approach react with strong-base salts (p-toluenesulfonic-acid sodium, a hydroxy naphth sulfonic acid, sodium, a tetrafluoroboric acid potassium, sodium tetraphenylborate, sodium molybdate, sodium tungstate, etc.).

[0166] The polymer which has the imidazolium salts shown by the general formula (2) as a configuration unit is compounded by making imidazole derivatives and dihalide react (refer to degree type). Under the present circumstances, you may combine with a binding resin principal chain as a graft chain, and a polymer end may be connected, and may form a ring structure.

[0167]

[Formula 8]



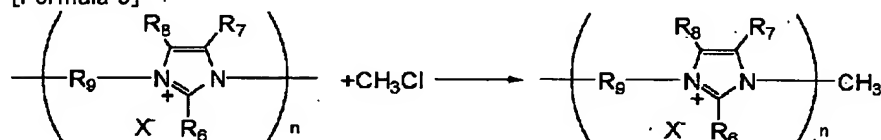
[0168] As dihalide, the alkylene dihalide (— dichloroethyl ether, and beta and beta'beta, beta'-dichloro ethyl formal etc.) which includes alkylene dihalide (ECHIRENJI crawler id, ethylene dibromide, 1,3-dibromopropane, 1, 4-dichlorobutane, 1,4-dibromobutane, 1, 6-dibromo hexane, 1, 8-dibromo octane, etc.); ether linkage in a radical is desirable.

[0169] Moreover, when it has a halo methyl group or an amino group as a functional group in binding resin, it can react with the functional group and can also join together. In that case, it has joined together as a graft chain which makes these imidazolium salts a configuration unit.

[0170] Moreover, in order to block a polymerization end, mono-halide and imidazole derivatives can be used together (refer to degree type).

[0171]

[Formula 9]



[0172] As mono-halide, a methyl chloride, a methyl iodide, a methyl bromide, a butyl chloride, a benzyl bromide, etc. are mentioned. As imidazole derivatives, 1-methyl imidazole, 1-ethyl imidazole, 1-benzyl imidazole, etc. are mentioned.

[0173] Moreover, in order to use an opposite anion as anions other than said illustrated halogen, the alkali metal and ammonium salt of an anion other than a halogen can also be used together.

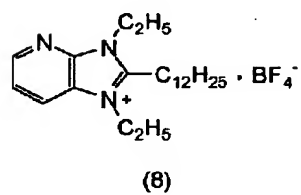
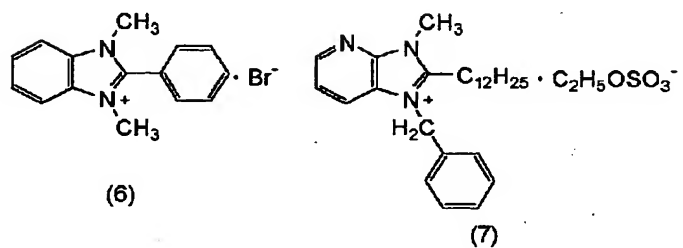
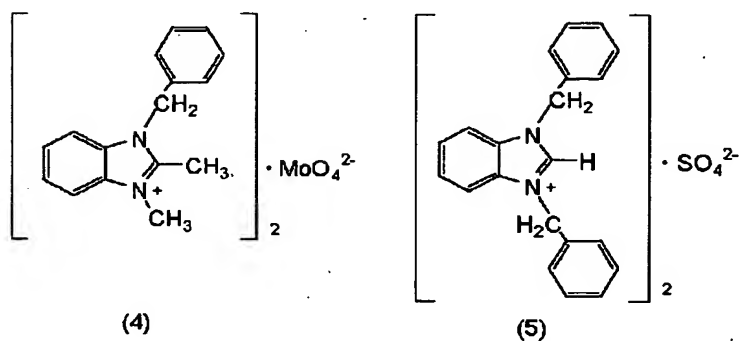
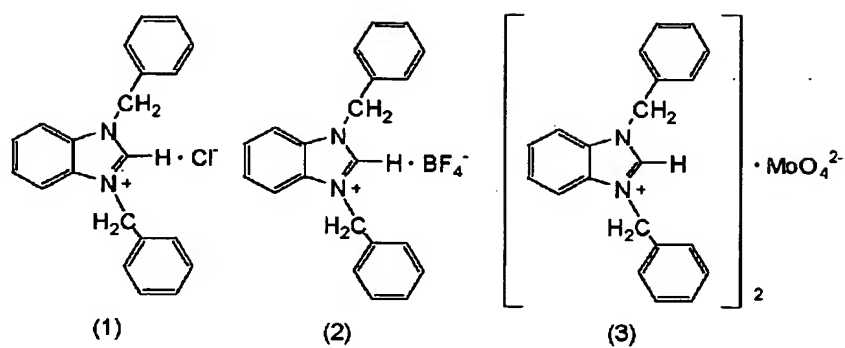
[0174] In this synthetic reaction, it is desirable to use alkali together in order to neutralize the hydrogen halide generated by the reaction. As alkali, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a sodium carbonate, etc. are mentioned.

[0175] Reaction temperature is usually 30–200 degrees C, and is 60–180 degrees C preferably. Since side reaction will tend to occur if a reaction rate is slow and exceeds 200 degrees C at less than 30 degrees C, it is not desirable. Although reaction time changes with reaction temperature, it is usually 2 – 20 hours.

[0176] This synthetic approach does not limit at all the imidazolium salts used for this invention. Although the imidazolium salt similar case used for this invention is shown below, these are the examples of representation also in consideration of the ease of handling, and, similarly do not limit the toner of this invention at all.

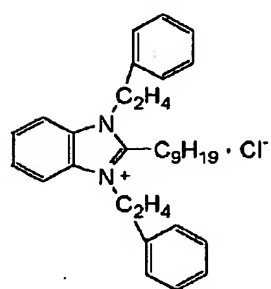
[0177]

[Formula 10]

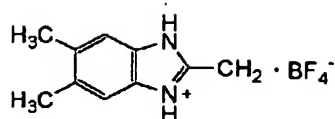


[0178]

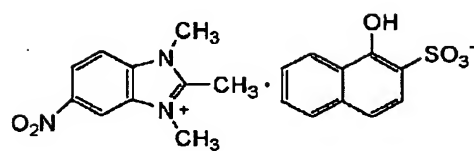
[Formula 11]



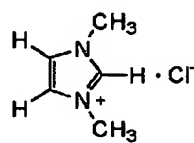
(9)



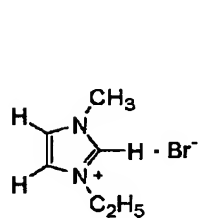
(10)



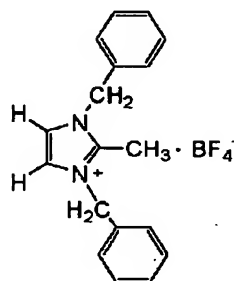
(11)



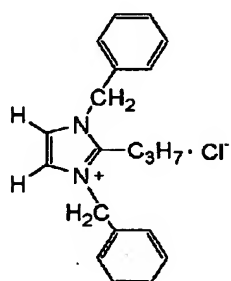
(12)



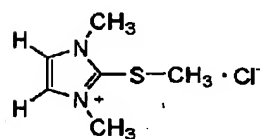
(13)



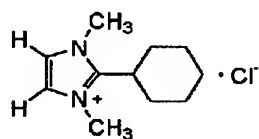
(14)



(15)



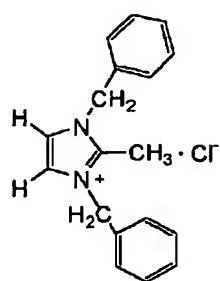
(16)



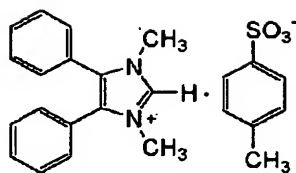
(17)

[0179]

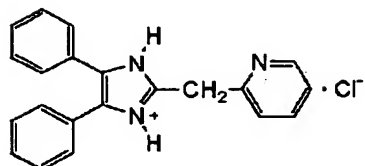
[Formula 12]



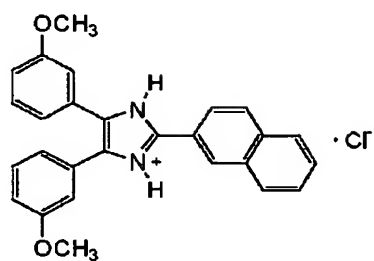
(18)



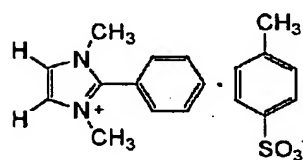
(19)



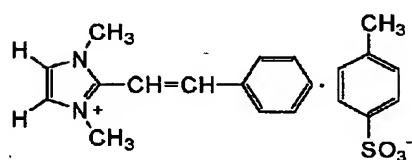
(20)



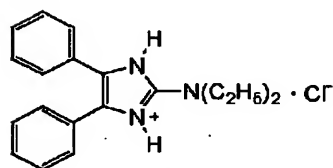
(21)



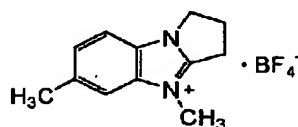
(22)



(23)



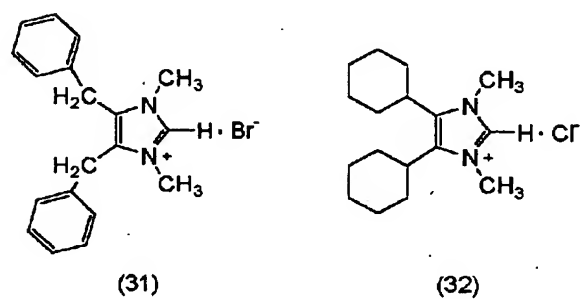
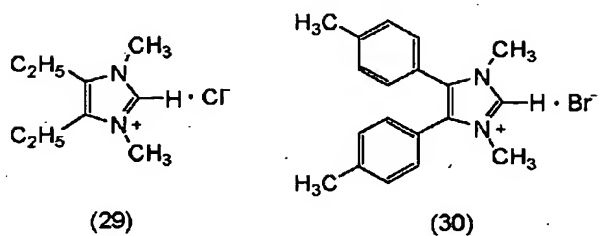
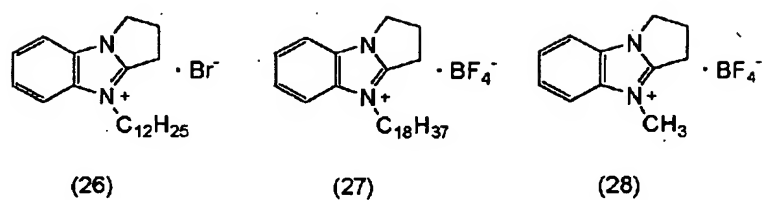
(24)



(25)

[0180]

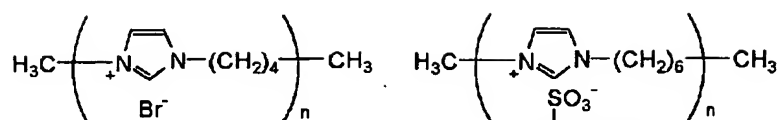
[Formula 13]



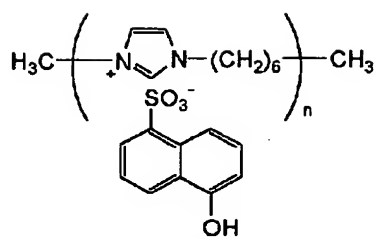
[0181] Moreover, although the example of a polymer which has the imidazolium salts used for this invention as a configuration unit is shown below, this is an example of representation also in consideration of the ease of handling, and, similarly does not limit the toner of this invention at all.

[0182]

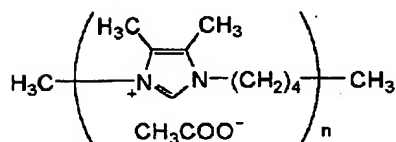
[Formula 14]



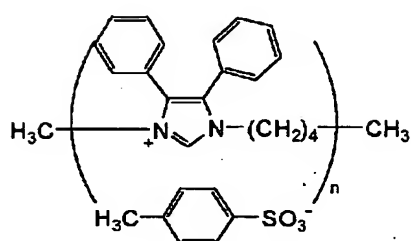
(33)



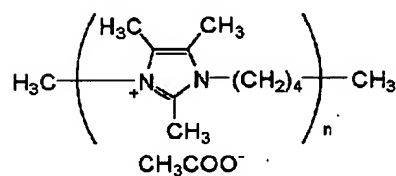
(34)



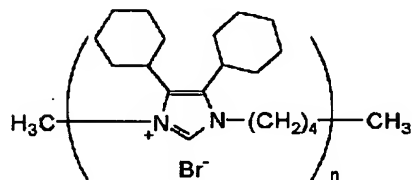
(35)



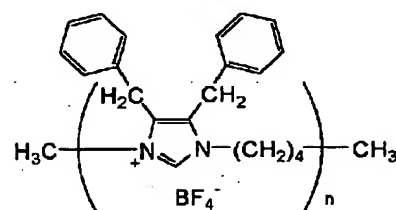
(36)



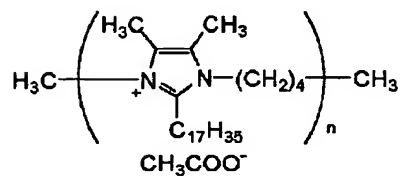
(37)



(38)



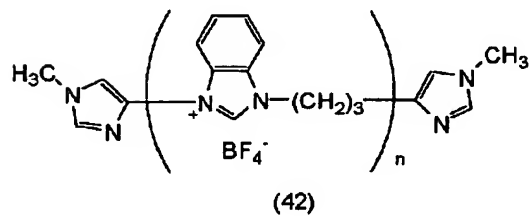
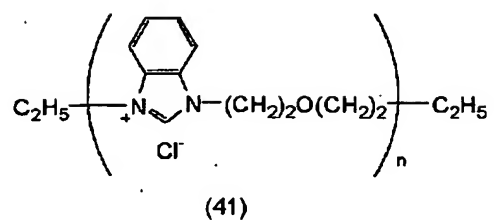
(39)



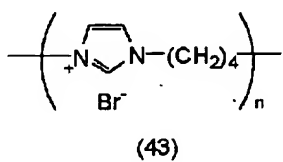
(40)

[0183]

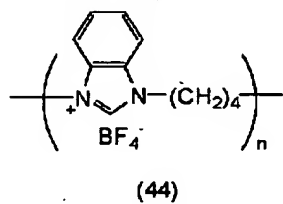
[Formula 15]



スチレン/クロロメチルスチレン共重合体グラフト鎖



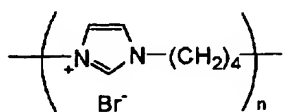
スチレン/ブチルアクリレート/クロロメチルスチレン共重合体グラフト鎖



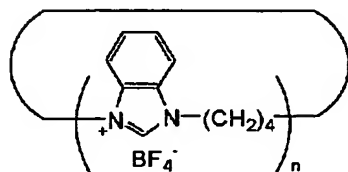
[0184]

[Formula 16]

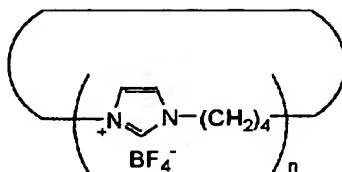
スチレン/ブチルアクリレート
/ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体グラフト鎖



(45)

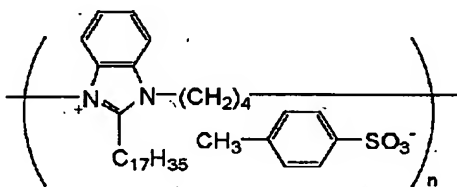


(46)



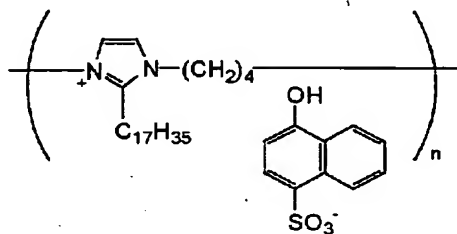
(47)

スチレン/クロロメチルスチレン共重合体グラフト鎖



(48)

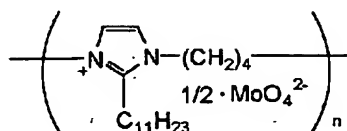
スチレン/ブチルアクリレート/クロロメチルスチレン共重合体グラフト鎖



(49)

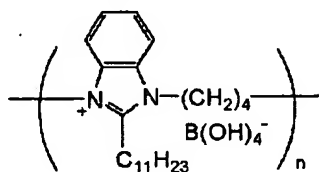
[0185]
[Formula 17]

スチレン/ブチルアクリレート/クロロメチルスチレン共重合体グラフト鎖



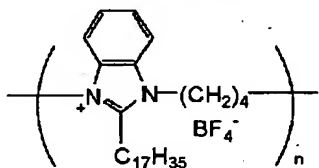
(50)

スチレン/ブチルアクリレート
/ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体グラフト鎖



(51)

スチレン/ブチルメタクリレート
/クロロメチルスチレン共重合体グラフト鎖

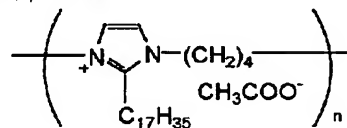


(52)

[0186]

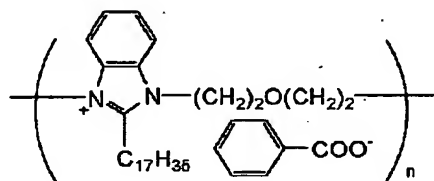
[Formula 18]

スチレン/ブチルメタクリレート/クロロメチルスチレン
共重合体グラフト鎖



(53)

スチレン/ブタジエンアクリロイルオキシエチルイミダゾール
共重合体グラフト鎖



(54)

[0187] In this invention, in order to give a mold-release characteristic to a toner, it is desirable to make waxes contain. As these waxes, the melting point is desirable and it is good that it is [70-165-degree C] 70-160 degrees C more preferably. Furthermore as these waxes, the wax of 1000 or less mPa-s is preferably used for the melt viscosity in 160 degrees C. The homopolymers or these copolymers of the olefin from which the location of branching alpha olefins the amount of [the alpha olefin of a straight chain like paraffin wax, a micro crystallin wax, the Fischer Tropsch wax, a montan wax, ethylene and a propylene butene-1, a pentene -1, a hexene -1, a heptene -1, octene -1, nonene -1 and decene -1 and] tee is in an end as an example, and these partial saturation radicals differs are mentioned. In addition, an alcoholic wax, a fatty-acid wax, ester wax, and a natural wax are also used. [0188] Furthermore, the denaturation wax which considered as the block copolymer by the vinyl system monomer, or gave graft denaturation, and the oxidation wax which performed oxidation treatment are sufficient.

[0189] Toner manufacture is faced these waxes, and they can also be beforehand added and mixed in a polymer component. In that case, the approach of mixing with a low-molecular polymer solution at the time of preparation of a polymer component, after carrying out the preliminary dissolution of a wax and the amount polymer of macromolecules at a solvent is desirable. The phase separation in a micro field is eased by this, re-condensation of the amount component of macromolecules is controlled, and a good distributed condition with a low-molecular polymer is also acquired.

[0190] As for the addition of the above-mentioned wax, it is desirable that it is 0.5 – 10 mass section to the binding resin 100 mass section, and it is more desirable that it is 1 – 8 mass section. In addition, two or more kinds of waxes may be used together, and you may add.

[0191] The pigment or color with arbitration suitable as a coloring agent which can be used for the toner of this invention is mentioned. For example, as a pigment, there are carbon black, aniline black, acetylene black, naphthol yellow, Hansa yellow, a rhodamine lake, an alizarin lake, red ocher, a copper phthalocyanine blue, indanthrene blue, etc. in order to maintain the optical density of a fixing image, a complement uses these — having — the binding resin 100 mass section — receiving — 0.1 – 20 mass section — the addition of 0.2 – 10 mass section is preferably good. It is the same purpose and a color is used further. for example, an azo system color, an anthraquinone system color, a xanthene system color, and a methine system color — it is — the binding resin 100 mass section — receiving — 0.1 – 20 mass section — the addition of 0.3 – 10 mass section is preferably good.

[0192] In the toner of this invention, it can also be used as a magnetic toner, using the magnetic substance as a coloring agent.

[0193] In the toner containing the polymer which has the binding resin, imidazole salts, or imidazolium salts of this invention as a configuration unit, when it applies to the magnetic toner which contains the magnetic substance as a coloring agent, it is effective especially from the ability to control the lack from the toner particle of the magnetic substance.

[0194] The reason which can control lack of the magnetic substance from this toner particle The secondary amine in the polymer which has imidazole salts or imidazolium salts as a configuration unit although not solved clearly, and the carboxyl group in binding resin, From the lack from the toner particle of a polymer which has the imidazole salts or imidazolium salts out of a toner particle as a configuration unit by the interaction with a glycidyl group, a hydroxyl group, or an acid-anhydride radical being controlled It is surmised that it is because the lack from the toner particle of the magnetic substance produced with the lack from the toner particle of a polymer which has these imidazole salts or imidazolium salts as a configuration unit also comes to be controlled.

[0195] What the alloy of a metal like magnetite, maghemite, the ferrous-oxide; iron like a ferrite, cobalt, metals like nickel or these metals, aluminum and cobalt, copper, lead, magnesium, tin, zinc, antimony, beryllium, a bismuth, cadmium, calcium, manganese, a selenium, titanium, a tungsten, and vanadium as the magnetic substance used for this invention and its mixture are used, and contains a silicon element in the magnetic-substance front face or interior is desirable.

[0196] As mean particle diameter of the magnetic substance, it is preferably good more preferably that it is [0.05–1.0-micrometer / 0.1–0.6-micrometer] 0.1–0.4 micrometers still more preferably.

[0197] the amount of the magnetic substance which a toner is made to contain in this invention — the binding resin 100 mass section — receiving — desirable — the 10 – 200 mass section — it is more preferably good the 20 – 170 mass section and that it is the 30 – 150 mass section still more preferably.

[0198] In the toner of this invention, it is desirable to carry out external addition of the silica impalpable powder because of electrification stability, development nature, a fluidity, and the improvement in endurance.

[0199] The specific surface area by the BET adsorption method by nitrogen adsorption is desirable, and the silica impalpable powder used for this invention gives a more desirable result with the good thing of 50–400m²/g within the limits more than 30m²/g. It is good silica pulverized coal 0.01 – 8 mass sections, and to carry out 0.1–5 mass section use preferably to the toner 100 mass section. When sufficient fluidity and durable stability become is hard to be acquired when the silica pulverized coal content of a toner is under the 0.01 mass section and the silica impalpable powder content of a toner exceeds 8 mass sections, isolation silica impalpable powder increases and electrification of a toner tends to become unstable.

[0200] The silica impalpable powder used for this invention is the processing agent like a silane compound and other organic silicon compounds which has a silicone varnish, various denaturation silicone varnishes, silicone oil, various denaturation silicone oil, a silane coupling agent, and a functional group for the purpose, such as hydrophobing and electrification nature control, if needed, or it is also desirable to use various processing agents together and to be processed.

[0201] In the toner of this invention, other external additives may be added if needed.

[0202] For example, it is a resin particle, a non-subtlety particle, etc. which commit an electrification adjuvant, a conductive grant agent, a fluid grant agent, a caking inhibitor, the release agent at the time of heat roller fixing, lubricant, an abrasive material, etc.

[0203] For example, as lubricant, Teflon (trademark) powder, zinc stearate powder, and polyvinylidene fluoride powder are mentioned, and polyvinylidene fluoride powder is desirable especially. As an abrasive material, cerium oxide powder, silicon carbide powder, and strontium titanate powder are mentioned, and strontium titanate powder is desirable especially. As a fluid grant agent, titanium oxide powder and aluminum oxide dust are mentioned, and a hydrophobic thing is desirable especially. As a conductive grant agent, carbon black powder, zinc oxide powder, antimony oxide powder, and tin-oxide powder are mentioned. furthermore, the white particle and black particle of

reversed polarity — as a development disposition top agent — **** for small quantity — things are made.

[0204] In order to produce the toner of this invention, binding resin, imidazolium salts, a coloring agent, and the need are accepted. The magnetic substance, A wax, a metal salt or a metal complex, a pigment or a color, and other additives After mixing enough with a Henschel mixer and the mixer like a ball mill, a heating roller, Melting kneading can be carried out using the heat kneading machine like a kneader and an extruder, after [cooling solidification] grinding and a classification can be performed, a desired additive can be further mixed enough with the mixer like a Henschel mixer if needed, and the toner of this invention can be obtained.

[0205] As a mixer, for example, a Henschel mixer (Mitsui Mining Co., Ltd. make); super mixer (Kawata Mfg. make); RIBOKON (Okawara Mfg. Co., Ltd. make); NAUTA mixer, A turbulizer, a SAIKURO mix (Hosokawa Micron CORP. make); spiral pin mixer (product made from Pacific Ocean machine ** Co.); A rhe DIGE mixer (pine baud company make) is mentioned. as a kneading machine — KRC kneader (Kurimoto, Ltd. make); Bus KO — kneader (product made from Buss); TEM die pressing appearance machine (Toshiba Machine Co., Ltd. make); TEX 2 shaft kneading machine (Japan Steel Works, Ltd. make) ; P CM kneading-machine (Ikegai place company make); — 3 roll mills — A mixing roll mill, a kneader (the Inoue factory company make); A knee DEKKUSU (Mitsui Mining Co., Ltd. make); MS type pressurized kneader, A Banbury mixer (Kobe Steel, Ltd. make) is mentioned. NIDARUDA (the Moriyama factory company make); as a grinder A counter jet mill, micron jet, an INOMAIZA (Hosokawa Micron CORP. make); IDS mold mill, A PJM jet pulverizer A turbo mill (turbo industrial company make) is mentioned. (Japanese pneumatic industrial company make); cross jet mill (Kurimoto, Ltd. make); — Ur Max (Nisso Engineering Co., Ltd. make); — SK Jet Ore Mill (Seishin Enterprise make); — KURIPU TRON (Kawasaki Heavy Industries, Ltd. make); — As a classifier, a KURASSHIRU, Micron Classy fire, and SUPEDIKKUKURASHI fire (Seishin Enterprise make); turbo KURASSHI fire (Nissin engineering company make); micron separator, TABOPU REXX (ATP), a TSP separator (Hosokawa Micron CORP. make); Elbow jet (Nittetsu Mining Co., Ltd. make), Dispersion separator (Japanese pneumatic industrial company make); as sieve equipment used in order to mention YM micro cut (the Yasukawa business-affairs company make) and to screen coarse grain etc. Ultrasonic (Koei Sangyo CO., LTD. make); A REZONA sheave, gyroscope shifter (TOKUJU CO., LTD.); — BAIBURA sonic system (Dalton Corp. make); SONIKURIN (Sintokogio, Ltd. make); — turbo screener (turbo industrial company make); — micro shifter (Makino industrial company make); — a circular oscillating sieve is mentioned.

[0206] Weighted mean particle size is desirable and, as for the toner of this invention, it is good that it is [3-10-micrometer] 4-9 micrometers more preferably. When it is lacking in durable stability and high image concentration is hard to be obtained, when the weighted mean particle size of a toner is less than 3 micrometers, and it becomes easy to generate fogging and the weighted mean particle size of a toner exceeds 10 micrometers, a high definition image is hard to be obtained and toner consumption also increases.

[0207] Although weighted mean particle size of a toner is performed using a Coulter counter TA-II mold (coal tar company make), it is also possible to use a coal tar multi-sizer (coal tar company make). The electrolytic solution prepares a NaCl water solution 1% using the 1st class sodium chloride. For example, ISOTON R-II (made in coal tar scientific Japan) can be used. as a measuring method — the inside of 100-150ml of said electrolysis water solutions — as a dispersant — a surface active agent — 0.1-5ml of alkylbenzene sulfonates is added preferably, and 2-20mg of test portions is added further. It computed a volume integral cloth and number distribution by the electrolytic solution which suspended the sample having performed distributed processing for about 1 - 3 minutes by the ultrasonic disperser, and having measured the volume of a toner 2.00 micrometers or more, and the number with said measuring device, using 100-micrometer aperture as an aperture. And it asked for the weighted mean particle size (D4; let the median of each channel be the central value for every channel, respectively) of the weight criteria searched for from the volume integral cloth concerning this invention.

[0208] As a channel, 13 less than 2.00-2.52 micrometers; less than 2.52-3.17 micrometers; less than 3.17-4.00 micrometers; less than 4.00-5.04 micrometers; less than 5.04-6.35 micrometers; less than 6.35-8.00 micrometers; less than 8.00-10.08 micrometers; less than 10.08-12.70 micrometers; less than 12.70-16.00 micrometers; less than 16.00-20.20 micrometers; less than 20.20-25.40 micrometers; less than 25.40-32.00 micrometers; less than 32.00-40.30 micrometers channels are used.

[0209] Next, the configuration of the development sleeve which is the developer support used for the image formation approach of this invention is illustrated and explained to drawing 1.

[0210] The sleeve which is the developer support used for this invention is formed at least with the ingredient with which a front face contains resin. It has the enveloping layer (resin layer) which is the cylindrical sleeve specifically formed with the ingredient containing resin, or covers a cylindrical base and this base front face. This enveloping layer 1 contains the conductive matter 2, a bulking agent 3, and solid lubricant 5 grade depending on binding resin 4 and the case, and is covered on the cylindrical base 6. When the conductive matter 2 contains, since an enveloping layer 1 has conductivity, it can prevent superfluous electrification of a toner. When the bulking agent 3 contains, wear of this enveloping layer 1 by the toner is prevented, and electrification of a toner can also be further controlled suitably by the electrification grant nature of a bulking agent 3. When a solid lubricant 5 contains, the mold-release characteristic of a toner and a sleeve improves and, as a result, the welding to the sleeve top of a toner can be prevented. As a cylindrical base in the case of forming the enveloping layer containing resin, it is formed with a metal, an alloy, metallic compounds, a ceramic, and resin.

[0211] In the sleeve of this invention, when making an enveloping layer contain the conductive matter, the volume resistivity of this enveloping layer is desirable, and it is desirable that they are 103 or less ohm-cm more preferably 106 or less ohm-cm. When the volume resistivity of an enveloping layer exceeds 106 ohm-cm, it becomes easy to

generate the charge up of a toner, and becomes easy to cause generating of a blotch, and degradation of a development property.

[0212] As for the surface roughness of this enveloping layer, it is desirable that it is in the range of 0.2–3.5 micrometers by the JIS center line average of roughness height (Ra). By less than 0.2 micrometers, the amount of electrifications of the toner near the sleeve becomes [Ra] high too much, and it is drawn by the toner on a sleeve according to the reflection force, and a new toner cannot receive electrification grant from a sleeve, but becomes inadequate [development nature]. If Ra exceeds 3.5 micrometers, the amount of toner coats on a sleeve increases too much, and amount of electrifications with a sufficient toner cannot be obtained, and it will become uneven electrification, and will become the fall of image concentration, and the cause of concentration nonuniformity.

[0213] Next, each ingredient which constitutes this enveloping layer 1 is explained.

[0214] In drawing 1, aluminum, copper, nickel and the metal fine-particles; antimony oxide like silver, indium oxide and the metallic-oxide; carbon fiber like the tin oxide, carbon black, and the carbon allotrope like graphite are mentioned as conductive matter 2, for example. Among these, especially carbon black is excellent in electrical conductivity, polymeric materials are filled up with it, and since conductivity can be given, or it is control of an addition and can obtain the conductivity of arbitration to some extent, it is used suitably. 1 micrometer or less of 0.01 micrometers – 0.8 micrometers things of the number mean particle diameter of the carbon black used for this invention is preferably good. It is hard coming to control the volume resistivity of an enveloping layer and is not desirable when the number mean particle diameter of carbon black exceeds 1 micrometer.

[0215] As amount of the conductive matter used, it is the 0.1 – 300 mass section preferably to the binding resin 100 mass section, and it is good that it is the 1 – 100 mass section more preferably.

[0216] As a bulking agent 3, the negative electrification nature electric charge control agent for toners better known than before or a positive electrification nature electric charge control agent may be added. As other matter, for example An alumina, asbestos, a glass fiber, A calcium carbonate, a magnesium carbonate, a barium carbonate, a barium sulfate, The inorganic compound like a silica and a calcium silicate; Phenol resin, an epoxy resin, Melamine resin, silicone resin, PMMA, the terpolymer of methacrylate (for example, polystyrene / n-butyl methacrylate / silane terpolymer), A styrene-butadiene system copolymer and PORIKA pro lactone; A PORIKA pro lactam, Polyvinyl pyridine, the nitrogen-containing compound like a polyamide; Polyvinylidene fluoride, A polyvinyl chloride, polytetrafluoroethylene, polychlorotrifluoroethylene resin, A perfluoro-alkoxy trifluoro ethylene-tetra-full OROTORI ethylene copolymer, The polymer like a hexafluoropropylene-tetrafluoroethylene copolymer and a trifluorochloroethylene-vinyl chloride copolymer halogenated highly; in addition to this, a polycarbonate and polyester are mentioned. Among these, since a silica and an alumina have an electrification controllability over the hardness and the toner of itself, they are used preferably.

[0217] As amount of the bulking agent used, it is preferably good to the binding resin 100 mass section the 0.1 – 500 mass section and that it is the 1 – 200 mass section more preferably.

[0218] As a solid lubricant 5, molybdenum disulfide, silicon nitride, graphite, fluoride graphite, silver-selenium-ized niobium, calcium chloride-graphite, and talc are mentioned, for example. Among these, graphite decreases the toner which has conductivity with lubricity and has a too expensive charge, and is suitably used from there being work which gives the suitable amount of electrifications for development.

[0219] As amount of the solid lubricant used, it is the 0.1 – 300 mass section preferably to the binding resin 100 mass section, and it is good that it is the 1 – 150 mass section more preferably.

[0220] As binding resin 4 with which the conductive matter 2, a bulking agent 3, and a solid lubricant 5 are distributed depending on the case, well-known resin, such as phenol system resin, epoxy system resin, polyamide system resin, polyester system resin, polycarbonate system resin, polyolefine system resin, silicone system resin, fluororesin, styrene resin, and acrylic resin, is used. Especially the resin of thermosetting or a photoresist is desirable.

[0221] In order to expose the conductive matter or bulking agent, and solid lubricant in the enveloping layer on the front face of a sleeve in this invention suitable for a front face, or in order to carry out data smoothing of the front face and to make a uniform concavo-convex front face, it is possible by carrying out data smoothing of the front face with means, such as the below-mentioned polishing processing, to give the still more desirable engine performance. Effectiveness is in the start of the vertical stripe phenomenon especially generated in solid black or a halftone image, or early image concentration, and especially the effectiveness under high-humidity/temperature is large.

[0222] In this invention, while an example of data smoothing of a sleeve is shown in drawing 2, an operation is explained. In drawing 2 (A), this enveloping layer (resin layer) 501 contains a solid lubricant 502, the conductive matter 503, a bulking agent 504, and binding resin 505, and is covered on the cylindrical base 506. Since homogeneity can be made to the surface irregularity of a sleeve by performing polishing processing with the band-like abrasives to which the felt and an abrasive grain adhered this as shown in drawing 2 (B), the amount of toner coats on a sleeve equalizes, and only the toner which, as a result, received frictional electrification with a sleeve comes to be conveyed to a development field. Therefore, it is thought that the above-mentioned effectiveness is acquired.

[0223] Even after performing data smoothing as mentioned above, a coat layer front face is JIS. B In Ra in 0601, it is good to hold the irregularity of the range of 0.2–3.5 micrometers preferably, and it is about 0.3–2.5 micrometers more preferably. The reason is the same as that of the above.

[0224] Next, the development approach by which the development sleeve which is the developer support of this

invention is incorporated is explained.

[0225] In drawing 3, the image supporter 7 which supports the electrostatic latent image formed of the well-known process, for example, an electrophotography photoconductor drum, rotates a developer X1 in the direction of arrow-head B. The development sleeve 14 as developer support conveys the magnetic toner 10 in the development section D which the development sleeve 14 and the photoconductor drum 7 countered by supporting the magnetic toner 10 as a 1 component magnetism developer supplied from the hopper 9, and rotating to the arrow-head A approach. In the development sleeve 14, in order to attract and hold the magnetic toner 10 magnetically on the development sleeve 14, the magnet 11 is arranged. By friction with the development sleeve 14, the magnetic toner 10 obtains the frictional electrification charge in which development of the electrostatic latent image on a photoconductor drum 7 is possible.

[0226] In order to regulate the thickness of the magnetic toner 10 conveyed by the development section D, the regulation blade 8 which consists of a ferromagnetic metal has hung from the hopper 9 so that it may have gap width of face of about 200-300 micrometers from the front face of the development sleeve 14 and the development sleeve 14 may be attended. When the line of magnetic force from the magnetic pole N1 of a magnet 11 focuses on a blade 8, the thin layer (developer layer) of the magnetic toner 10 is formed on the development sleeve 14. A nonmagnetic blade can also be used as a blade 8.

[0227] As for the thickness of the thin layer of the magnetic toner 10 formed on the development sleeve 14, it is desirable that it is still thinner than the least interval between the development sleeves 14 and photoconductor drums 7 in the development section D. Especially this invention is effective in the developer, i.e., the non-contact mold developer, of the method which develops an electrostatic latent image by such toner thin layer. However, in the development section, this invention is applicable to the developer whose thickness of a toner layer is the thickness more than the least interval between the development sleeve 14 and a photoconductor drum 7, i.e., a contact mold developer.

[0228] In order to avoid **** of explanation, in the following explanation, a non-contact mold developer is taken for an example, and is performed.

[0229] In order to make the magnetic toner 10 which is the 1 component magnetism developer supported by this fly, development bias voltage is impressed to the above-mentioned development sleeve 14 according to a power source 15. When using direct current voltage as this development bias voltage, it is desirable that the electrical potential difference of the value between the potential of the image section (field visualized by the magnetic toner 10 adhering) of an electrostatic latent image and the potential of a background is impressed to the development sleeve 14. On the other hand, in order to raise the concentration of a development image or to improve gradation nature, alternation bias voltage may be impressed to the development sleeve 14, and the oscillating electric field which the sense reverses by turns in the development section D may be formed. In this case, it is desirable to impress the alternation bias voltage superimposed on the direct-current-voltage component which has a value between the potential of the above-mentioned image section and the potential of a background to the development sleeve 14.

[0230] In the so-called normal development which a toner is made to adhere to the high potential section of an electrostatic latent image which has the high potential section and the low voltage section, and is visualized, the toner charged in the polarity of an electrostatic latent image and reversed polarity is used, and a toner uses the toner charged to the polarity of an electrostatic latent image, and like-pole nature in the so-called reversal development which a toner is made to adhere to the low voltage section of an electrostatic latent image, and is visualized on the other hand. In addition, high potential and low voltage are the expressions of the potential difference by the absolute value. Anyway, the magnetic toner 10 is charged in the polarity for developing an electrostatic latent image by friction with the development sleeve 14.

[0231] Drawing 4 is the block diagram showing other operation gestalten of this invention.

[0232] In the developer X2 of drawing 4, it is the description to use the elastic plates 17, such as an ingredient which has metal elasticity, such as an ingredient which has the rubber elasticity of polyurethane rubber, silicone rubber, etc. or phosphor bronze, and stainless steel, and to carry out the pressure welding of this elastic plate 17 to the development sleeve 14 as a member which regulates the thickness of the magnetic toner 10 on the development sleeve 14. In such a developer, a still thinner toner layer can be formed on the development sleeve 8. The same sign as the developer X1 which showed the configuration of others of the developer X2 of drawing 4 to drawing 3, and the sign given [in / it is fundamentally the same and / drawing 4] to drawing 3 shows the same member.

[0233] In order that a developer as shown in drawing 4 which forms a toner layer on the development sleeve 14 as mentioned above may rub a toner on the development sleeve 14 with an elastic plate 17, the amount of frictional electrifications of a toner also increases and improvement in image concentration is achieved. The developer using such an elastic plate is used in nonmagnetic monocomponent toner.

[0234] Next, an example of the image formation approach which has contact electrification / imprint method used by this invention is explained based on the outline block diagram of drawing 5.

[0235] 801 is the photo conductor of a rotating-drum mold, and rotates with a predetermined peripheral velocity (process speed) clockwise on a drawing. 802 is an electrification roller, and the pressure welding of it is carried out to the 801st page of a photo conductor with thrust, and it carries out follower rotation with rotation of a photo conductor 801. 803 is the electrification bias current V2 for impressing an electrical potential difference to the electrification roller 802, and the front face of a photo conductor 801 is charged in predetermined polarity and potential by bias being impressed to the electrification roller 802. Subsequently, an electrostatic-charge image is

formed of the image exposure 804, and sequential visualization is carried out as a toner image by the development means 805.

[0236] Bias V1 is impressed to the development sleeve which constitutes the development means 805 from the bias impression means 813. Electrostatic image transfer of the toner image formed on the latent-image supporter of development is carried out to the imprint material 808 by contact imprint means 806 by which the imprint bias V3 was impressed, and heating pressurization fixing of the toner image on imprint material is carried out by the heating pressurization means 811. In the 801st page of the photo conductor after a toner image imprint, a clarification side is formed with the cleaning equipment 809 possessing the elastic cleaning blade which carried out the pressure welding of the adhesion contaminants, such as the imprint remaining toner, to the photo conductor 801 in the direction of a counter, electricity is further discharged by the electric discharge aligner 810, and an image is formed repeatedly.

[0237] Although explained like the above as a primary electrification means, using the electrification roller 802 as a contact electrification means, the contact electrification means like an electrification blade and an electrification brush may be used, and a further non-contact corona-electrical-charging means may be used. When lessening generating of the ozone by electrification, the contact electrification means is more desirable. Although explained like the above, using the imprint roller 806 as an imprint means, the contact electrification means like an imprint blade may be used, and a further non-contact corona-transfer means may be used. When lessening generating of the ozone by imprint also here, the contact electrification means is more desirable.

[0238]

[Example] Hereafter, although this invention is explained in more detail with a concrete example, this invention is not limited to these at all.

[0239]

The <example A-1 of manufacture of carboxyl group content vinyl resin>, and styrene 79 mass sections and acrylic-acid n-butyl 20 mass sections and a methacrylic acid One mass section and di-t-butyl peroxide After nitrogen's having fully permuted the inside of a container and carrying out a temperature up to 120 degrees C, agitating the xylene 200 mass section for 2 mass sections above-mentioned each component within 4 opening flask, it was dropped over 4 hours. Furthermore, the polymerization was completed under xylene reflux and distillation removal of the solvent was carried out under reduced pressure. Thus, the obtained resin is set to A-1.

[0240] The physical properties of this resin A-1 were Mn=5,600, Mw=41,000, Tg=59 degree-C, Av=6.4, and THF insoluble matter =0 mass %.

[0241]

The <example A-2 of manufacture of carboxyl group content vinyl resin>, and styrene 78 mass sections and acrylic-acid n-butyl 20 mass sections and an acrylic acid Two mass sections and di-t-butyl peroxide Resin A-2 was obtained like the example A-1 of manufacture except having changed into 2 mass sections above-mentioned each component. The physical properties of this resin A-2 were Mn=4,800, Mw=45,000, Tg=60 degree-C, Av=15.5, and THF insoluble matter =0 mass %.

[0242]

The <example A-3 of manufacture of carboxyl group content vinyl resin>, and styrene 75 mass sections and acrylic-acid n-butyl 19 mass sections and a METAKURO yloxy ethyl succinic acid Six mass sections and di-t-butyl peroxide Resin A-3 was obtained like the example A-1 of manufacture except having changed into 2 mass sections above-mentioned each component. The physical properties of this resin A-3 were Mn=6,100, Mw=37,000, Tg=58 degree-C, Av=28.9, and THF insoluble matter =0 mass %.

[0243]

The <example A-4 of manufacture of carboxyl group content vinyl resin>, and styrene 79 mass sections and acrylic-acid n-butyl 20 mass sections and maleic-acid monobutyl One mass section and di-t-butyl peroxide Resin A-4 was obtained like the example A-1 of manufacture except having changed into 2 mass sections above-mentioned each component. The physical properties of this resin A-4 were Mn=7,200, Mw=39,000, Tg=58 degree-C, Av=3.2, and THF insoluble matter =0 mass %.

[0244]

The <example A-5 of manufacture of carboxyl group content vinyl resin>, and styrene 74 mass sections and acrylic-acid n-butyl 18 mass sections and an acrylic acid Seven mass sections and di-t-butyl peroxide Resin A-5 was obtained like the example A-1 of manufacture except having changed into 2 mass sections above-mentioned each component. The physical properties of this resin A-5 were Mn=5,200, Mw=44,000, Tg=58 degree-C, Av=54.3, and THF insoluble matter =0 mass %.

[0245]

The <example A-6 of manufacture of vinyl resin>, and styrene 80 mass sections and acrylic-acid n-butyl 20 mass sections and di-t-butyl peroxide Resin A-6 was obtained like the example A-1 of manufacture except having changed into 2 mass sections above-mentioned each component. The physical properties of this resin A-6 were Mn=6,300, Mw=46,000, Tg=58 degree-C, Av=0.0, and THF insoluble matter =0 mass %.

[0246]

The <example A-7 of manufacture of carboxyl group content resin>, and styrene The 79.8 mass sections and acrylic-acid n-butyl 20 mass sections and maleic-acid monobutyl The 0.2 mass section and di-t-butyl peroxide Resin A-7 was obtained like the example A-1 of manufacture except having changed into 2 mass sections above-mentioned each component. The physical properties of this resin A-7 were Mn=7,100, Mw=39,000, Tg=58 degree-C,

Av=0.6, and THF insoluble matter =0 mass %.

[0247] The physical properties of these carboxyl group content vinyl resin were summarized in Table 1.

[0248]

The <example B-1 of manufacture of glycidyl group content vinyl resin>, and styrene 80 mass sections and acrylic acid n-butyl 18 mass sections and glycidyl methacrylate Two mass sections and di-t-butyl peroxide After nitrogen's having fully permuted the inside of a container and carrying out a temperature up to 120 degrees C, agitating the xylene 200 mass section for 5 mass sections above-mentioned each component within 4 opening flask, it was dropped over 4 hours. Furthermore, the polymerization was completed under after xylene reflux and distillation removal of the solvent was carried out under reduced pressure. Thus, the obtained resin is set to B-1.

[0249] The physical properties of this resin B-1 were Mw=28,000, epoxy value =0.14 eq/kg, and THF insoluble matter =0 mass %.

[0250]

The <example B-2 of manufacture of glycidyl group content vinyl resin>, and styrene 78 mass sections and acrylic acid n-butyl 18 mass sections and glycidyl methacrylate Four mass sections and di-t-butyl peroxide Resin B-2 was obtained like the example B-1 of manufacture except having changed into 5 mass sections above-mentioned each component. The physical properties of this resin B-2 were Mw=22,000, epoxy value =0.28 eq/kg, and THF insoluble matter =0 mass %.

[0251]

The <example B-3 of manufacture of glycidyl group content vinyl resin>, and styrene 74 mass sections and acrylic acid n-butyl 18 mass sections and glycidyl methacrylate Eight mass sections and di-t-butyl peroxide Resin B-3 was obtained like the example B-1 of manufacture except having changed into 5 mass sections above-mentioned each component. The physical properties of this resin B-3 were Mw=26,000, epoxy value =0.56 eq/kg, and THF insoluble matter =0 mass %.

[0252]

The <example B-4 of manufacture of glycidyl group content vinyl resin>, and styrene 66 mass sections and acrylic acid n-butyl 18 mass sections and glycidyl methacrylate 16 mass sections and di-t-butyl peroxide Resin B-4 was obtained like the example B-1 of manufacture except having changed into 5 mass sections above-mentioned each component. The physical properties of this resin B-4 were Mw=20,000, epoxy value =1.13 eq/kg, and THF insoluble matter =0 mass %.

[0253] The physical properties of these glycidyl group content vinyl resin were summarized in Table 2.

[0254]

[Table 1]

カルキル基含有ビニル樹脂の製造例

	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
スチレン	79	78	75	79	74	80	79.8
アクリル酸 n-ブチル	20	20	19	20	19	20	20
アクリル酸	—	2	—	—	7	—	—
メタクリル酸	1	—	—	—	—	—	—
メタクロイロキシエチルアクリル酸	—	—	6	—	—	—	—
マレイン酸モノブチル	—	—	—	1	—	—	0.2
ジ-tert-ブチルペ-オキサイド	2	2	2	2	2	2	2
Mn	5,600	4,800	6,100	7,200	5,200	6,300	7,100
Mw	41,000	45,000	37,000	39,000	44,000	46,000	39,000
Tg (°C)	59	60	58	58	58	58	58
樹脂酸価(mgKOH/g)	6.4	15.5	28.9	3.2	54.3	0	0.6

[0255]

[Table 2]

グリンジル含有ビニル樹脂の製造例

	B-1	B-2	B-3	B-4
スチレン	80	78	74	66
アクリル酸 n-ブチル	18	18	18	18
メタクリル酸 グリシジル	2	4	8	16
ジ-tert-ブチルパーオキサイド	5	5	5	5
Mw	28,000	22,000	26,000	20,000
エポキシ価(eq/kg)	0.14	0.28	0.56	1.13

[0256]

<Example 1 of development sleeve manufacture> Phenol resin intermediate field The 125 mass sections Carbon black Five mass sections Crystalline graphite 45 mass sections Methanol 41 mass sections Isopropyl alcohol The methanol solution of a 284 mass section phenol resin intermediate product was diluted with isopropyl alcohol (IPA), carbon black and crystalline graphite were added, and the sand mill using a glass bead distributed. Next, coating of a resin layer was performed on the sleeve using this coating.

[0257] As a development sleeve, polish processing of the front face of stainless steel cylinder tubing with an outer diameter [of 20mm] and a thickness of 0.8mm was carried out, the deflection of cylinder tubing made it 10 micrometers or less with Rz notation, surface roughness made it 4 micrometers or less, and it used. The above-mentioned coating was applied masking at the vertical edge and dropping a spray gun with constant speed, while standing this sleeve perpendicularly and making it rotate with constant speed. The masking width of face of sleeve both ends was set as 3mm. After carrying out desiccation hardening of this for 20 minutes at 160 degrees C with a drying furnace, 39.2N (4kgf) pressed the band-like felt against the resin coat sleeve front face, it was made to carry out rubbing with a load, surface polishing processing was performed, and the uniform resin content layer coat sleeve of thickness was obtained.

[0258] 0.86 micrometers and a volume resistivity were 2H, when 10 micrometers and surface roughness Ra are 4 ohm-cm in a six-point average and the thickness of this resin content layer measured the pencil degree of hardness further. The magnet was inserted in this sleeve, the flange was attached in both ends, and it considered as the development sleeve 1.

[0259] As a <example 2 of development sleeve manufacture> development sleeve Polish processing of the front face of stainless steel cylinder tubing with an outer diameter [of 20mm] and a thickness of 0.8mm is carried out. What the deflection of cylinder tubing set to 10 micrometers or less with Rz notation, and surface roughness set to 4 micrometers or less was masked at the vertical edge, and the blasting machine performed blasting processing by blasting ** of 0.392MPa (4.0 kgf/cm²) using the indeterminate form alumina abrasive grain (#300). The masking width of face of sleeve both ends was set as 3mm. Surface roughness Ra of this blasting processing sleeve was 1.12 micrometers in the six-point average. The magnet was inserted in this sleeve, the flange was attached in both ends, and it considered as the development sleeve 2.

[0260]

[Example 1]

- Binding resin A-1 95 mass sections and binding resin B-3 Five mass sections and magnetite 90 mass sections (octahedron, the mean particle diameter of 0.22 micrometers, BET=7.9m²/g, silicon content 0.35 mass %, sigmas=84.5Am²/kg, sigmar=10.9Am²/kg)

- Polyethylene wax Example of a compound of 4 mass sections and imidazolium salts (1) After fully front-mixing the 5 mass sections above-mentioned ingredient with a Henschel mixer, melting kneading was carried out with the 2 shaft kneading extruder set as 150 degrees C. After cooling the obtained kneading object and carrying out coarse grinding by the cutter mill, it pulverized using the pulverizer using a jet stream, and the obtained pulverizing object was further classified with the pneumatic elutriation machine, and classification pulverized coal (toner particle) with a weight mean diameter of 7.5 micrometers was obtained.

[0261] Although the binding resin A-1 of a raw material and the THF insoluble matter of B-3 were 0 mass %, when the carboxyl group and the glycidyl group reacted, the bridge formation component generated them and THF insoluble matter was generating them 10.8% in the binding component of a toner.

[0262] The hydrophobic silica 0.8 mass section processed in the amino denaturation silicone oil (viscosity 70mm²/s in the amine equivalent of 830 or 25 degrees C) 17 mass section per [which was manufactured with dry process] silica pulverized coal (BET specific surface area 200m²/g) 100 mass section was added to the obtained classification pulverized coal 100 mass section, it mixed with the Henschel mixer, and the sieve and the toner 1 were obtained in the mesh of 150 micrometers of openings. The physical properties of this toner were shown in Table 2.

[0263] Each evaluation trial shown below was performed about the obtained toner 1.

[0264] Offset [-proof] nature evaluation trial: The fixing assembly of the commercial copying machine NP6035 (Canon [Inc.], Inc. make) was removed to the exterior, and it operated also out of the copying machine, and a setup of fixing roller temperature to arbitration was enabled, and offset-proof nature was evaluated by ****(ing) a non-established image using the external fixing assembly which converted process speed so that it might become 50 mm/sec. On the occasion of evaluation, the temperature of a fixing roller was set as 230 degrees C, the situation of offset was observed, and it evaluated based on the following valuation basis (evaluation environment: ordinary temperature/normal relative humidity (23 degrees C / 60%RH)).

[0265] Offset rank O (A) O as which offset is not regarded at all (good) x as which pole small offset is regarded (improper) [0266] which offset generates Fixable evaluation trial: The process speed of the above-mentioned external fixing assembly was set as 200 mm/sec, temperature control was carried out at intervals of 5 degrees C in the 120-200-degree C temperature requirement, five round trip rubbing of the image obtained by establishing a non-established image at each temperature was carried out in the SHIRUBON paper to which the load of 4.9kPa(s) was applied, and the point that the image concentration decreasing rate before and behind rubbing became 10% or less was made into fixing initiation temperature. It excels in fixable, so that this temperature is low (evaluation environment: ordinary temperature/normal relative humidity (23 degrees C / 60%RH)). The transfer paper examined by forming an image in a wire side (coarse field of paper) using 64g[m] 2 paper.

[0267] Blocking [-proof] evaluation trial: Toner 20g was put into 100ml Pori Kapp, it was left for three days with the 50-degree C thermostat, and visual evaluation of the subsequent toner condition was carried out.

[0268] Blocking-proof rank O (A) An aggregate is O (good) which is being [nothing] and carrying out dry one. An aggregate is ** (good) which collapses easily although it sees somewhat. An aggregate is x (improper) which will collapse if it shakes although it sees. [0269] which can hold an aggregate and does not collapse easily Image evaluation trial : NP6035 (Canon [Inc.], Inc. make) of marketing is used. Exchange a development sleeve for the example 1 of development sleeve manufacture of this invention, and it copies 20,000 alphabetic character images of 6% of image ratios to the bottom of ordinary temperature / ordinary temperature environment. The 10,000 alphabetic character images copy of 6% of image ratios was performed, respectively to the bottom of ordinary temperature / damp environment, and an elevated temperature/high-humidity environment, and image evaluation of image concentration, fogging, poor cleaning, the image dirt accompanying welding, etc. was performed. moreover, visual evaluation of the fixing section was carried out, and it classified into the rank which shows contamination level below (evaluation environmental: — ordinary temperature/ordinary temperature (23 degrees C / 60%RH), ordinary temperature / damp (23-degree-C / 5%RH) and elevated-temperature/— highly humid (32.5 degrees C / 80%RH)).

[0270] The average which measured the ten solid black image sections using the "Macbeth reflection density meter" (made in Macbeth) estimated image concentration.

[0271] Using the "reflection density meter" (Tokyo Denshoku technical pin center, large company make), fogging measured the reflection density (ds) of the transfer paper after copying the average value (Dr) of ten points and solid white image of the reflection density of the transfer paper before image formation, and made the difference (Ds-Dr) the fogging value.

[0272]

image dirt rank O (good) ** (good) which is not generated at all a pole — x (improper) which slight punctate and linear contamination occurs and repeats generating/disappearance [0273] which dirt is generated and does not disappear

Fixing member dirt rank O (A) *****O (good) Although it is polluting a little, it is satisfactory ** (good). For the image dirt by contamination, the case where poor separation occurs although it does not generate is **. ***x (improper) [0274] which the image dirt by contamination generates Moreover, under ordinary temperature / ordinary temperature (23-degree-C / 60%RH) environment, a part of development sleeve front face after copying 20,000 alphabetic character images of 6% of image ratios was wiped off to clarification by ethanol, the solid black image was again printed using this development sleeve, the image concentration of the solid black image before and behind ethanol **** cleaning was measured, and sleeve contamination was evaluated based on the following valuation basis by computing that difference.

[0275] Sleeve contamination rank O (A) Less than [delta0.03] O (good) delta0.03-delta0.10** (good) delta0.10-delta0.20x (improper) Thing exceeding delta 0.20 [0276] Sleeve coat nature evaluation trial : It copies 10,000 alphabetic character images of 6% of image ratios to the bottom of ordinary temperature / ordinary temperature environment further. After copying 5,000 alphabetic character images of 6% of image ratios under each environment under ordinary temperature / damp environment, and an elevated temperature/high-humidity environment, the toner coat condition on a development sleeve was viewed, and the generating condition of a blotch estimated the coat nature of a sleeve based on the following valuation bases (evaluation environmental: — ordinary temperature/ordinary temperature (23 degrees C / 60%RH), ordinary temperature / damp (23-degree-C / 5%RH) and elevated-temperature/— highly humid (32.5 degrees C / 80%RH)).

[0277]

Blotch rank O (A) O which the blotch has not generated at all (good) ** which the blotch has generated slightly at the sleeve edge (good) x which does not influence an image although the blotch is carrying out pole small generating (improper) [0278] in which the blotch has occurred clearly and influences an image Each of these evaluation results were summarized in Table 3.

[0279] The example of manufacture of the example of a polymer (48) which has [example 2] imidazolium salts as a configuration unit: The polymerization of the styrene 794 mass section, the butyl acrylate 160 mass section, and the chloro methyl styrene 46 mass section was carried out having used the bottom azobisisobutyronitril of the boiling point in toluene 30 mass section as the initiator, subsequently desolventization was carried out, and the styrene resin C-1 which has the halo methyl of number average molecular weight (Mn) 6000 and weight average molecular weight (Mw) 17000 was obtained.

[0280] The 128 mass sections, the heptadecyl benzimidazole 125 mass section, the 1,4-dibromobutane 68 mass section, and the sodium carbonate 18 mass section were reacted under reflux at 80 degrees C in dimethylformamide (DMF) for 4 hours for 2 hours in the styrene resin C-1 which has a halo methyl group. Subsequently, the benzyl

chloride 5 mass section was added and it flowed back for 4 hours. The resultant was thrown in after reaction termination, agitating the p-toluenesulfonic-acid 205 mass section by the homomixer in the water solution which dissolved in the water 2000 mass section. Water washed precipitate, and it filtered, and dried and the graft polymer D-1 was obtained. Since the chemical shift value of carbon peculiar to an imidazole ring was seen near 136 ppm and near 122 ppm as TSM criteria and that peak intensity became the relation of 1:2 about this graft copolymer D-1 when NMR measurement was performed on the conditions shown below, it checked that the unit of the imidazolium salts shown in the general formula (2) existed in this graft copolymer D-1. Let this be the example of a polymer (48) which has the imidazolium salts of this invention as a configuration unit.

[0281] <NMR measurement> measuring device: FT NMR equipment JNM-EX400 (JEOL Co., Ltd. make)

test-frequency: — 400MHz pulse condition: — 5.0-microsecond data point: — 32768 time delay: — 25sec

frequency range: — count of 10500Hz addition: — 16 times measurement temperature: — 40-degree-C sample :

200mg of test portions is paid to a phi5mm sample tube, CDCl₃ (TMS0.05%) is added as a solvent, it is made to dissolve within a 40-degree C incubator, and this is adjusted.

[0282] In the example 1, the toner 2 was obtained like the example 1 except changing the example of a compound of imidazolium salts (1) into the example of a polymer (48) acquired in the above-mentioned example of manufacture.

The same evaluation of each as an example 1 was performed to this toner 2. Toner physical properties and an evaluation result were summarized in Table 3.

[0283] Toners 3-15 were obtained like the example 1 except using the binding resin shown in the [examples 3-15] table 3 and the compound of imidazolium salts, or the polymer which has imidazolium salts as a configuration unit.

The same evaluation of each as an example 1 was performed to these toners 3-15. Toner physical properties and an evaluation result were summarized in Table 3.

[0284] The toners 16-17 with a weight mean diameter of 7.5 micrometers were obtained like the example 1 except using the compound of the binding resin shown in the [examples 1-2 of comparison] table 3, and imidazolium salts.

The same evaluation of each as an example 1 was performed to these toners 16-17. Toner physical properties and an evaluation result were summarized in Table 3.

[0285]

[The example 3 of a comparison]

- Binding resin A-1 95 mass sections and binding resin B-3 Five mass sections and magnetite 90 mass sections (octahedron, the mean particle diameter of 0.22 micrometers, BET=7.9m²/g, silicon content 0.35 mass %, sigmas=84.5Am²/kg, sigmar=10.9Am²/kg)

- Low ***** polypropylene wax (melting point of 130 degrees C) Four mass sections and Nigrosine compound After fully front-mixing the 2 mass sections above-mentioned ingredient with a Henschel mixer, the toner 18 with a weight mean diameter of 7.5 micrometers was obtained like the example 1. The same evaluation of each as an example 1 was performed to this toner 18. Toner physical properties and an evaluation result were summarized in Table 3.

[0286] In the image evaluation trial performed in the [examples 16-30] examples 1-15, the image evaluation trial of toners 1-15 was similarly performed except changing into the development sleeve 2 which showed the development sleeve 1 shown in the example 1 of development sleeve manufacture to the example 2 of development sleeve manufacture. An evaluation environment is ordinary temperature normal relative humidity (23 degrees C / 60%RH).

The evaluation result was summarized in Table 4.

[0287]

[Table 3]

	実1	実2	実3	実4	実5	実6	実7	実8	実9	実10	実11	実12	実13	実14	実15	比1	比2	比3
トナ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
加付物含有率	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-2	A-2	A-2	A-3	A-3	A-4	A-4	A-4	A-5	A-6	A-1
加付物含有率	B-1	B-1	B-2	B-2	B-3	B-4	B-1	B-2	B-3	B-4	B-1	B-2	B-3	B-4	B-4	B-4	B-1	B-3
化合物含有率	1	43	4	22	25	28	30	34	2	41	43	44	45	46	52	1	1	27
割合 (トナ)	6.3	6.3	6.2	6.2	6.2	6.2	15.2	15.4	15.3	16.4	28.5	28.3	30	2.8	0.5	64.2	0.0	6.3
Mn	5,800	5,800	6,000	6,000	6,000	6,700	7,100	6,600	6,600	6,200	7,200	7,600	6,900	6,200	6,100	6,500	6,200	6,900
Mw	46,000	46,000	71,000	71,000	71,000	84,000	92,000	84,000	91,000	90,000	78,000	81,000	84,000	89,000	88,000	92,000	44,000	62,000
T _g (°C)	58.0	58.0	58.2	58.2	58.2	58.1	58.7	58.8	59.2	59.1	56.9	57.1	57.2	57.1	58.2	56.8	57.1	57.9
T _g 不溶分 (トナ)	10.8	10.8	12.2	12.2	12.2	15.4	22.4	11.8	24.1	36.5	18.1	42.1	6.8	16.5	14.2	63.5	0.0	4.2
現像剤配合割合 N ₀	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
常温/常湿 (23°C/60%RH)																		
耐付性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	○
定着性 (°C)	150	150	150	150	150	150	150	150	150	155	150	155	150	150	150	150	150	155
耐付性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
耐付性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
耐付性 (°C)	1.43	1.44	1.41	1.43	1.42	1.43	1.41	1.42	1.41	1.41	1.39	1.39	1.38	1.39	1.40	1.30	1.34	1.30
面体濃度	0.6	0.6	0.6	0.5	0.5	0.7	0.8	0.6	0.7	0.7	0.6	0.8	0.9	0.7	0.6	1.6	1.2	1.6
面体汚れ	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	×
定着部材汚れ	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	△
常温/常湿 (23°C/60%RH)																		
耐付性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
耐付性 (°C)	1.45	1.45	1.42	1.44	1.42	1.41	1.39	1.45	1.43	1.49	1.43	1.41	1.40	1.41	1.42	1.32	1.38	1.27
面体濃度	0.7	0.7	0.8	0.8	0.6	0.7	0.8	0.6	0.8	0.8	1.1	1.1	1.3	0.8	0.6	1.7	1.6	1.9
面体汚れ	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	×
定着部材汚れ	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	△
常温/常湿 (23°C/60%RH)																		
耐付性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×
耐付性 (°C)	1.38	1.39	1.37	1.40	1.38	1.36	1.36	1.38	1.38	1.38	1.39	1.37	1.34	1.37	1.38	1.19	1.28	1.27
面体濃度	0.5	0.6	0.6	0.7	0.5	0.7	0.7	0.3	0.6	0.7	0.8	1.0	1.0	0.6	0.7	1.8	1.0	1.3
面体汚れ	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
定着部材汚れ	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	△

[0288]

[Table 4]

	実16	実17	実18	実19	実20	実21	実22	実23	実24	実25	実26	実27	実28	実29	実30
トナ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
現像剤配合割合 N ₀	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
常温/常湿 (23°C/60%RH)															
耐付性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐付性 (°C)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
面体濃度	1.36	1.37	1.34	1.35	1.35	1.35	1.33	1.34	1.32	1.34	1.32	1.33	1.32	1.33	1.33
面体汚れ	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
定着部材汚れ	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0289]

[Effect of the Invention] The mixture of the vinyl resin which has a carboxyl group at least as binding resin according to this invention, and the vinyl resin which has a glycidyl group, The vinyl resin more than a kind chosen from the group who consists of vinyl resin which has a carboxyl group and a glycidyl group, and vinyl resin to which the carboxyl group and the glycidyl group reacted is contained. Furthermore, it sets to the toner containing the

polymer which has specific imidazolium salts or imidazolium salts as a configuration unit. When the binding resinous principle of this toner has the specific acid number, and the molecular weight distribution measured by GPC of the THF extractives in this toner have specific molecular weight distribution and contain specific THF insoluble matter in the binding resin in a toner Offset-proof nature and blocking resistance can be raised by leaps and bounds, without spoiling the electrification property and fine-particles property as a toner.

[0290] Furthermore, in combination with the sleeve which formed the enveloping layer which has resin on the metal base as developer support, electrification grant capacity is improved sharply, a development property can be raised, it is stabilized and the highly minute image which has neither an image concentration fall nor fogging over a long period of time can be supplied.

[0291] Moreover, by improving an electrification property and a fine-particles property, in a cleaning process, troubles, such as welding, poor cleaning, toner conveyance plugging, and drum RIKUPOCHI, are prevented, it is stabilized and a highly minute image can be supplied.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-31917

(P2002-31917A)

(43) 公開日 平成14年1月31日(2002.1.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト [*] (参考)
G 0 3 G 9/087		G 0 3 G 15/08	5 0 1 D 2 H 0 0 5
9/097		9/08	3 2 5 2 H 0 7 7
15/08	5 0 1		3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数30 O L (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願2000-218177(P2000-218177)

(22) 出願日 平成12年7月19日(2000.7.19)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 藤本 雅己

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 藤川 博之

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー、画像形成方法及び画像形成装置

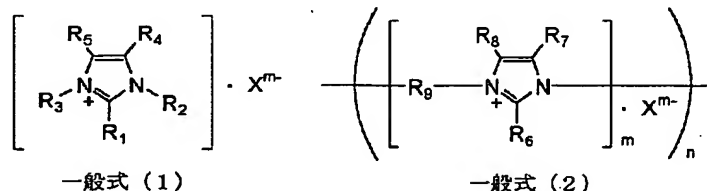
(57) 【要約】

【課題】 定着性、耐オフセット性及び耐ブロッキング性を更に改良し、現像剤担持体上でブロッチのない均一なトナーコート層が得られ、クリーニング特性が安定しており、耐久性が高く安定した高画像濃度及び低カブリが得られるトナーを提供することにある。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂、イミダゾリウム塩類及び着色剤を含有するトナーにおいて、該結着樹脂が、少なくとも (i) カルボキシル基を有するビニル樹脂とグリシジル基を有するビニル樹脂の混合物、(i)

i) カルボキシル基とグリシジル基を有するビニル樹脂、及び (i i i) カルボキシル基とグリシジル基とが反応したビニル樹脂からなるグループから選択される1種以上のメンバーを含有し、該イミダゾリウム塩類が、下記一般式(1)で示されるイミダゾリウム塩類、又は、下記一般式(2)で示されるイミダゾリウム塩類を構成単位として有する重合体を含有していることを特徴とする。

【化1】



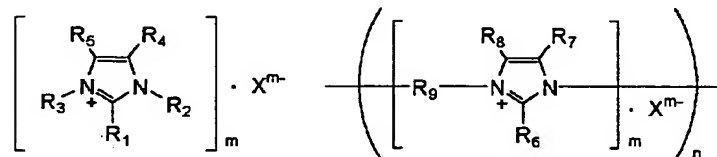
【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂、イミダゾリウム塩類及び着色剤を含有するトナーにおいて、
該結着樹脂が、少なくとも（i）カルボキシル基を有するビニル樹脂とグリシジル基を有するビニル樹脂の混合物、（ii）カルボキシル基とグリシジル基を有するビニル樹脂、及び（iii）カルボキシル基とグリシジル

基とが反応したビニル樹脂からなるグループから選択される1種以上のメンバーを含有し、

該イミダゾリウム塩類が、下記一般式（1）で示されるイミダゾリウム塩類、又は、下記一般式（2）で示されるイミダゾリウム塩類を構成単位として有する重合体を含有していることを特徴とするトナー。

【化1】



（上記一般式（1）において、^{一般式（1）}
 R_1 、 R_4 及び R_5 は、水素、置換基を有するアルキル基、置換基を有しないアルキル基、置換基を有するシクロアルキル基、置換基を有しないシクロアルキル基、置換基を有するアリール基、置換基を有しないアリール基、置換基を有するアリル基、置換基を有しないアリル基、置換基を有するアラルキル基、置換基を有しないアラルキル基、置換基を有するアルコキシ基、置換基を有しないアルコキシ基、置換基を有するアミノ基、置換基を有しないアミノ基、ハロゲン又は複素環類を示し、それぞれ同一であっても異なっても良く、 R_2 及び R_3 は、水素、置換基を有するアルキル基、置換基を有しないアルキル基、置換基を有するシクロアルキル基、置換基を有しないシクロアルキル基、置換基を有するアリール基、置換基を有しないアリール基、置換基を有するアリル基、置換基を有しないアリル基、置換基を有するアラルキル基、置換基を有しないアラルキル基、置換基を有するアルコキシ基、置換基を有しないアルコキシ基、又は複素環類を示し、それぞれ同一であっても異なっても良く、 R_1 と R_2 とは、または R_1 と R_3 とは、相互に連結されて環を形成しても良く、 R_4 と R_5 とは、相互に連結されて芳香環、または複素環を形成していても良く、該置換基としては、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アミド基、ハロゲン又は複素環類があり、これらは、エーテル構造又はスルフィド構造を有しても良く、 m は1以上の正の整数を示し、 X^{m-} は対陰イオンを示し、
上記一般式（2）はイミダゾリウム塩類を構成単位とする重合体を示しており、^{一般式（2）}
一般式（2）において、 R_6 、 R_7 及び R_8 は、水素、置換基を有するアルキル基、置換基を有しないアルキル基、置換基を有するシクロアルキル基、置換基を有しないシクロアルキル基、置換基を有するアリール基、置換基を有しないアリール基、置換基を有するアリル基、置換基を有しないアリル基、置換基を有するアラルキル基、置換基を有しないアラルキル基、置換基を有するアルコキシ基、置換基を有しないアルコキシ基、置換基を有するアミノ基、置換基を有しない

いアミノ基、ハロゲン又は複素環類を示し、それぞれ同一であっても異なっても良く、 R_7 及び R_8 は、相互に連結されて芳香環、または複素環を形成しても良く、 R_9 は、連結基を表しており、エーテル結合を含んでも良いフェニレン基、プロベニレン基、ビニレン基又はアルキレン基であり、該重合体は、イミダゾリウム塩類を構成単位として含んでいけばよく、その場合、連結基が互いに環構造を形成しても良く、また、結着樹脂主鎖にグラフト鎖として結合しても良く、置換基としては、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アミド基、ハロゲン又は複素環類があり、これらは、エーテル構造又はスルフィド構造を有しても良く、 m は1以上の正の整数を示し、 n は1以上の正の整数を示し、 X^{m-} は対陰イオンを示す。）

【請求項2】 該トナー中のテトラヒドロフラン（THF）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される分子量分布において、数平均分子量（ M_n ）が1,000乃至40,000であり、重量平均分子量（ M_w ）が10,000乃至10,000,000であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 該トナー中のテトラヒドロフラン（THF）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される分子量分布において、分子量4,000乃至30,000の領域に少なくとも一つのメインピークを有することを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項4】 該分子量分布において、分子量30,000以下のピーク面積が全体のピーク面積に対して60乃至100%の割合であることを特徴とする請求項3に記載のトナー。

【請求項5】 該トナー中のテトラヒドロフラン（THF）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される分子量分布において、分子量4,000乃至30,000の領域及び分子量100,000乃至10,000,000の領域にそれぞれ

少なくとも一つのピークを有することを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項6】 該分子量分布において、分子量4,000乃至30,000の領域及び分子量800,000乃至10,000,000の領域にそれぞれ少なくとも一つのピークを有することを特徴とする請求項5に記載のトナー。

【請求項7】 該分子量分布において、分子量4,000乃至30,000の領域、分子量100,000乃至800,000の領域及び分子量800,000乃至10,000,000の領域にそれぞれ少なくとも一つのピークを有することを特徴とする請求項5に記載のトナー。

【請求項8】 該分子量分布において、分子量100,000以上のピーク面積が全体のピーク面積に対して5乃至40%の割合であることを特徴とする請求項5乃至7のいずれかに記載のトナー。

【請求項9】 該トナーの結着樹脂成分は、THF不溶分を0.1乃至60質量%含有することを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のトナー。

【請求項10】 該トナーの結着樹脂成分は、THF不溶分を5乃至60質量%含有することを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のトナー。

【請求項11】 該トナーの結着樹脂成分は、THF不溶分を7乃至55質量%含有することを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のトナー。

【請求項12】 該トナーの結着樹脂成分は、THF不溶分を9乃至50質量%含有することを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のトナー。

【請求項13】 該トナーの結着樹脂成分は、THF不溶分を10乃至45質量%含有することを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のトナー。

【請求項14】 該トナーのTHF可溶成分の酸価が0.1乃至50mg KOH/gであることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載のトナー。

【請求項15】 該トナーのTHF可溶成分の酸価が0.5乃至50mg KOH/gであることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載のトナー。

【請求項16】 該トナーのTHF可溶成分の酸価が0.5乃至40mg KOH/gであることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載のトナー。

【請求項17】 該トナーのTHF可溶成分の酸価が0.5乃至30mg KOH/gであることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載のトナー。

【請求項18】 該トナーのTHF可溶成分の酸価が0.5乃至25mg KOH/gであることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載のトナー。

【請求項19】 該トナーのTHF可溶成分の酸価が0.5乃至20mg KOH/gであることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載のトナー。

【請求項20】 該トナーは、正帯電性トナーであることを特徴とする請求項1乃至19のいずれかに記載のトナー。

【請求項21】 静電潜像保持体上に静電潜像を形成する潜像形成工程；及び現像剤担持体上表面に担持され且つ搬送されるトナーを有する一成分系現像剤で該静電潜像を現像する工程；を有する画像形成方法において、該現像剤担持体は、少なくとも表面が樹脂を含む材料によって形成されており、該トナーは、請求項1乃至20のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする画像形成方法。

【請求項22】 該現像剤担持体は、樹脂を含む材料によって形成された円筒状スリーブであることを特徴とする請求項21に記載の画像形成方法。

【請求項23】 該現像剤担持体は、基体及び基体表面に形成された樹脂を含有する被覆層を有していることを特徴とする請求項21に記載の画像形成方法。

【請求項24】 該現像剤担持体表面は、導電性物質、充填剤及び固体潤滑剤からなる群から選択される一種以上のメンバーをさらに含有していることを特徴とする請求項21乃至23のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項25】 該静電潜像保持体は、電子写真用感光体であることを特徴とする請求項21乃至24のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項26】 静電潜像保持体；該静電潜像保持体上に静電潜像を形成するための潜像形成手段；及び該静電潜像を現像するため、トナーを有する一成分系現像剤を担持し、且つ搬送するための現像剤担持体を有する現像手段；を有する画像形成装置において、該現像剤担持体は、少なくとも表面が樹脂を含む材料によって形成されており、該トナーは、請求項1乃至20のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする画像形成装置。

【請求項27】 該現像剤担持体は、樹脂を含む材料によって形成された円筒状スリーブであることを特徴とする請求項26に記載の画像形成装置。

【請求項28】 該現像剤担持体は、基体及び基体表面に形成された樹脂を含有する被覆層を有していることを特徴とする請求項26に記載の画像形成装置。

【請求項29】 該現像剤担持体表面は、導電性物質、充填剤及び固体潤滑剤からなる群から選択される一種以上のメンバーをさらに含有していることを特徴とする請求項26乃至28のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項30】 該静電潜像保持体は、電子写真用感光体であることを特徴とする請求項26乃至29のいずれかに記載の画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法及びトナージェット記録法の如き記

録法に用いられるトナー、該トナーを用いて静電潜像を現像する工程を有する画像形成方法及び画像形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては、米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等に記載されている如く多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像（静電潜像）を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧或いは溶剤蒸気などにより定着し、複写物を得るものであり、感光体上に転写されずに残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上記の工程が繰り返されるものである。

【0003】近年、このような複写装置は、複合化やパーソナル化等、変遷しつつある市場ニーズを反映し、より小型化、より軽量化、より高速化、そして更なる高信頼性が厳しく追求されてきており、その結果、トナーに要求される性能もより高度化してきている。

【0004】例えば、トナー像を紙等の転写シート上に定着する工程に関して、種々の方法や装置が提案、開発されているが、現在もっとも一般的な方法は熱ローラによる加熱圧着方式である。熱ローラによる加熱圧着方式はトナーに対し離型性を有する材料で表面を形成した熱ローラ表面に、被定着シートのトナー画像を加圧下で接触しながら通過させることにより定着を行うものである。この方法は、熱ローラの表面と被定着シートのトナー像とが加圧下で接触するため、トナー像を被定着シート上に定着する際の熱効率が極めて良好であり、迅速に定着を行うことができる。

【0005】しかし、上述の従来多用されてきた熱ローラ定着方式は、転写材の通過あるいは他の外的要因で熱ローラの温度が変動することによる定着不良、また、加熱ローラへトナーが移転する、いわゆるオフセット現象を防止するために、加熱ローラを最適な温度範囲に維持する必要があり、このためには加熱ローラあるいは加熱体の熱容量を大きくしなければならず、これには大きな電力を必要とすると共に、画像形成装置の大型化や機内昇温を招く結果となる。

【0006】そこで、従来から、定着ローラ表面にトナーを付着させない、あるいは低温定着性を向上させる目的で、各種各様の手段が提案されてきた。例えば、ローラ表面をトナーに対して離型性の優れた材料、シリコンゴムやフッ素系樹脂などで形成し、更にオフセット防止及びローラ表面の疲労を防止するために、シリコンオイルのような離型性の良い液体の薄膜でローラ表面を被覆することが行われている。しかしながら、この方法はトナーのオフセットを防止する点では極めて有効であるが、オフセット防止用液体を供給するための装置が必

要なため、やはり定着装置が複雑になり装置が大型化する等の問題点を有している。

【0007】従って、良好なトナー顕画像の転写材への定着性、およびオフセット防止等を達成しつつ、効率良い定着方法を実現するためには、上述のような定着装置に加えて、トナーの特性に負うところが非常に大きくなる。

【0008】つまり、特にオフセット防止技術という観点からは、オフセット防止用液体の供給による耐オフセット方法は好ましくなく、むしろ定着温度領域の広い耐オフセット性の高いトナーの開発が強く望まれているのが現状である。そこでトナー自体の離型性を増すために、加熱時に十分溶融するような低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン等のワックスを添加する方法も行われているが、オフセット防止には有効である反面、トナーの凝集性が増し、且つ帯電特性が不安定となることから耐久時における現像性の低下を招きやすい。そこで、この他の方法としてバインダー樹脂に改良を加える工夫がいろいろと試みられている。

【0009】例えば、オフセットを防止するためにトナー中のバインダー樹脂のガラス転移温度（ T_g ）や分子量を高め、トナーの溶融粘弾性を向上させる方法も知られている。しかしながら、このような方法でオフセット現象を改善した場合、現像性にはさほど影響は与えないが定着性が不十分となり、高速現像化や省エネルギー化において要求される低温度下での定着性、すなわち低温定着性が劣るという問題が生じる。

【0010】トナーの低温定着性を改良するには、溶融時におけるトナーの粘度を低下させ定着部材との接触面積を大きくする必要があり、このために使用するバインダー樹脂の T_g や分子量を低くすることが要求される。

【0011】すなわち、低温定着性と耐オフセット性とは相反する一面を有することから、これら機能を同時に満足するトナーの開発は非常に困難である。

【0012】この問題を解消するために、例えば特公昭51-23,354号公報には、架橋剤と分子量調整剤を加え、適度に架橋されたビニル系重合体からなるトナーが開示され、更にはビニル系重合体において、 T_g 、分子量及びゲルコンテンツを組み合わせたブレンド系のトナーが多数提案されている。

【0013】このような架橋されたビニル系重合体あるいはゲル分を含有するトナーは、耐オフセット性においては優れた効果を示す。しかし、これらを含有させるにあたり、トナー原材料としてこの架橋されたビニル系重合体を用いると、トナー製造時の溶融混練工程にて、重合体中の内部摩擦が非常に大きくなり、大きなせん断力が重合体にかかる。このために多くの場合、分子鎖の切断が起こり、溶融粘度の低下を招き、耐オフセット性に悪影響を与える。

【0014】そこで、これを解決するために、特開昭5

5-90509号公報、同57-178249号公報、同57-178250号公報、同60-4946号公報では、カルボン酸を有する樹脂と金属化合物をトナー原材料として用い、熔融混練時に加熱反応させ、架橋重合体を形成させてトナー中に含有させることが紹介されている。

【0015】また、ビニル系樹脂単量体と更に特異なモノエステル化合物とを必須構成単位とするバインダーと多価金属化合物とを反応させ、金属を介して架橋するということが特開昭61-110155号公報、同61-110156号公報に開示されている。

【0016】また、特開昭63-214760号公報、同63-217362号公報、同63-217363号公報、同63-217364号公報では、低分子量と高分子量の2群に分かれる分子量分布を有し、低分子量側に含有されたカルボン酸基と多価金属イオンを反応させ架橋させる（溶液重合して得られた溶液に金属化合物の分散液を加え、加温して反応させる）ということが開示されている。

【0017】また、特開平2-168264号公報、同2-235069号公報、同5-173363号公報、同5-173366号公報、同5-241371号公報では、結着樹脂中の低分子量成分と高分子量成分の分子量、混合比、酸価およびその比率を制御し、定着性、耐オフセット性等を改良したトナー用バインダー組成物及びトナーが提案されている。

【0018】また、特開昭62-9256号公報では、分子量と樹脂酸価が異なる2種類のビニル系樹脂をブレンドしたトナー用バインダー組成物について開示されている。

【0019】また、特開平3-63661号公報、同3-63662号公報、同3-63663号公報、同3-118552号公報では、カルボキシル基含有ビニル共重合体とグリシジル基含有ビニル共重合体に金属化合物を反応させて架橋させるということが開示されている。

【0020】また、特開昭62-194260号公報、特開平6-11890号公報、同6-222612号公報、同7-20654号公報、同9-185182号公報、同9-244295号公報、同9-319410号公報、同10-87837号公報、同10-90943号公報では、グリシジル基含有樹脂を架橋剤として用い、カルボキシル基含有樹脂より構成される樹脂組成物において、分子量分布、ゲル分、酸価、エポキシ価などを制御し、定着性や耐オフセット性等を改良したトナー用バインダー組成物及びトナーが提案されている。

【0021】以上述べてきたこれらの提案は、耐オフセット性を向上させるという点で、一長一短はあるものの、優れた効果が得られることは事実である。しかし、これらは結着樹脂中に酸基を導入するため、多少の差はあるもののトナーに負帯電性を与えてしまう。その結

果、正帯電性トナーに応用した場合に、トナーの立ち上がり時および耐久時、また高湿または低温環境下での帯電特性を損ない、画像濃度やカブリ等の現像特性の低下を招いてしまう。更に、適正な帯電量を安定して保持できないことによるトナー凝集性の増加等を引き起こし、例えば、クリーニング工程において、融着、クリーニング不良、詰まり、リークポチなどの問題点があり、十分満足な結果を得るには至っていない。

【0022】また、これらの提案は、定着性、耐オフセット性及び耐ブロッキング性のバランスを大幅に改善させるという効果を示すが、現像性や機械的強度がまだ不十分であり、プリントポリウムの大きい電子写真装置に用いた場合には、耐久性にまだ改善の余地があり、耐オフセット性及び耐ブロッキング性を更に向上させる必要がある。また、定着ウェップ等を用いない定着器を用いたマシンや高速機に用いた場合には、耐オフセット性にはまだ改善の余地がある。

【0023】一方、トナーは現像される静電潜像の帯電極性に応じて、正又は負の電荷を有する必要がある、このために、染料、顔料或いは荷電制御剤を添加することが一般に知られている。この中で、正荷電制御剤としては、四級アンモニウム塩やこれらのレーキ顔料、三級アミノ基或いは四級アンモニウム塩を側鎖に有するポリマー、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物などが知られている。

【0024】しかし、これら従来の正荷電制御剤では、トナーに十分な帯電量を与えられなかったり、あるいは十分な帯電量を与えられても、他のトナー構成材料の影響を受け、過剰なトナー摩擦帯電あるいは不均一帯電を起こすことによるブロッチの発生やトナー凝集性の増加を招いたり、また、画像濃度低下やカブリなどの現像特性の劣化を発生しやすかった。この傾向は、酸価を有する正帯電性トナーにおいて特に顕著になる。また、トナー中から荷電制御剤が欠落しそれが現像剤担持体であるスリーブ表面に固着することにより発生するスリーブ汚染の問題があった。

【0025】他方、トナーを現像剤担持体であるスリーブと接触させて、摩擦帯電させる場合において、如何に長期安定的に効率よく適正な帯電付与を維持できるかという問題がある。

【0026】電子写真法を用いた画像形成装置におけるスリーブとしては、例えば金属、あるいはその合金またはその化合物を円筒状に成型し、その表面を電解、プラスト、ヤスリ等で所定の表面粗さになるように処理したものが用いられる。一般的なスリーブ基材材料としては、特開昭57-66455号公報に提案されたステンレス鋼、アルミニウム、ニッケルが広く用いられている。

【0027】しかし、これらのスリーブを用いて従来の

荷電制御剤を用いた正帯電性トナーの帯電付与を行なう場合においては、トナー帯電量の調整が難しく、例えば、スリーブ基体材料としてステンレス鋼を用いた場合には、帯電付与力が強い為、スリーブ表面近傍に存在するトナーは非常に高い電荷を有することになり、スリーブ表面に鏡映力により強烈に引きつけられてしまい不動層を形成する。これによりトナーのスリーブとの摩擦機会が減少し、好適な帯電付与が阻害される。この結果、トナーの不均一帯電や過剰帯電によるブロッチが発生しやすくなり、当然現像特性も劣化する。

【0028】また、スリーブ基体材料としてアルミニウムを用いた場合は、正帯電性トナーに対する帯電付与能力が高いが、材質の持つ柔らかさのために、耐久性に乏しく、表面摩擦による画像劣化が発生しやすい。そこで耐摩耗性を持たせるために、アルミ基体表面に金属をコートしたりメッキする技術もあるが、スリーブ表面の硬度向上により耐久性は良好になる反面、ステンレス鋼等と比べ、正帯電性トナーに対する帯電付与能力が小さいものが多く、トナーの帯電不良を招きやすかった。

【0029】同様に、スリーブ基体材料表面に樹脂層を設けたものについては、耐久性は良好であるが、トナーに対する帯電付与特性の制御に制約があり、負帯電付与に対しては応用範囲が広いが、正帯電性に応用しようとした場合、適当な帯電付与能力を持たせることができず、特に、結着樹脂が酸基を有する場合には、帯電付与することが困難であるのが現状である。

【0030】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記に述べた問題点を解決するトナー、該トナーを用いた画像形成方法及び画像形成装置を提供することを目的とする。

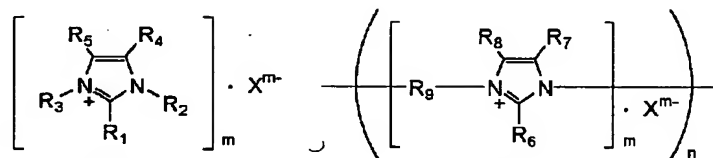
【0031】即ち、本発明の目的は、定着性、耐オフセット性及び耐ブロッキング性を更に改良し、現像剤担持体上でブロッチのない均一なトナーコート層が得られ、クリーニング特性が安定しており、耐久性が高く安定した高画像濃度及び低カブリが得られる、つまり長期安定的に良好な画像特性が得られるトナー、画像形成方法及び画像形成装置を提供することにある。

【0032】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも結着樹脂、イミダゾリウム塩類及び着色剤を含有するトナーにおいて、該結着樹脂が、少なくとも(i)カルボキシル基を有するビニル樹脂とグリシジル基を有するビニル樹脂の混合物、(ii)カルボキシル基とグリシジル基を有するビニル樹脂、及び(iii)カルボキシル基とグリシジル基とが反応したビニル樹脂からなるグループから選択される1種以上のメンバーを含有し、該イミダゾリウム塩類が、下記一般式(1)で示されるイミダゾリウム塩類、又は、下記一般式(2)で示されるイミダゾリウム塩類を構成単位として有する重合体を含有していることを特徴とするトナーに関する。

【0033】

【化2】



(上記一般式(1)において、一般式(1)において、 R_1 、 R_4 及び R_5 は、水素、置換基を有するアルキル基、置換基を有しないアルキル基、置換基を有するシクロアルキル基、置換基を有しないシクロアルキル基、置換基を有するアリール基、置換基を有しないアリール基、置換基を有するアリル基、置換基を有しないアリル基、置換基を有するアラルキル基、置換基を有しないアラルキル基、置換基を有するアルコキシ基、置換基を有しないアルコキシ基、置換基を有するアミノ基、置換基を有しないアミノ基、ハロゲン又は複素環類を示し、それぞれ同一であっても異なっても良く、 R_2 及び R_3 は、水素、置換基を有するアルキル基、置換基を有しないアルキル基、置換基を有するシクロアルキル基、置換基を有しないシクロアルキル基、置換基を有するアリール基、置換基を有しないアリール基、置換基を有するアリル基、置換基を有しないアリル基、置換基を有するアラルキル基、置換基を有しないアラルキル基、置換基を有するアルコキシ基、置換基を有しないアルコキシ基、又は複素環類を示し、それ

ぞれ同一であっても異なっても良く、 R_1 と R_2 とは、または R_1 と R_3 とは、相互に連結されて環を形成しても良く、 R_4 と R_5 とは、相互に連結されて芳香環、または複素環を形成していても良く、該置換基としては、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アミド基、ハロゲン又は複素環類があり、これらは、エーテル構造又はスルフィド構造を有しても良く、 m は1以上の正の整数を示し、 X^{m-} は対陰イオンを示し、上記一般式(2)はイミダゾリウム塩類を構成単位とする重合体を示しており、一般式(2)において、 R_6 、 R_7 及び R_8 は、水素、置換基を有するアルキル基、置換基を有しないアルキル基、置換基を有するシクロアルキル基、置換基を有しないシクロアルキル基、置換基を有するアリール基、置換基を有しないアリール基、置換基を有するアリル基、置換基を有しないアリル基、置換基を有するアラルキル基、置換基を有しないアラルキル基、置換基を有するアルコキシ基、置換基を有しないアルコキシ

基、置換基を有するアミノ基、置換基を有しないアミノ基、ハロゲン又は複素環類を示し、それぞれ同一であっても異なっても良く、 R_7 及び R_8 は、相互に連結されて芳香環、または複素環を形成しても良く、 R_9 は、連結基を表しており、エーテル結合を含んでも良いフェニレン基、プロペニレン基、ビニレン基又はアルキレン基であり、該重合体は、イミダゾリウム塩類を構成単位として含んでいればよく、その場合、連結基が互いに環構造を形成しても良く、また、結着樹脂主鎖にグラフト鎖として結合しても良く、置換基としては、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アミド基、ハロゲン又は複素環類があり、これらは、エーテル構造又はスルフィド構造を有しても良く、 m は1以上の正の整数を示し、 n は1以上の正の整数を示し、 X^m は対陰イオンを示す。)

【0034】また本発明は、静電潜像保持体上に静電潜像を形成する潜像形成工程；及び現像剤担持体表面上に担持され且つ搬送されるトナーを有する一成分系現像剤で該静電潜像を現像する工程；を有する画像形成方法において、該現像剤担持体は、少なくとも表面が樹脂を含む材料によって形成されており、該トナーとして、上記構成のトナーを用いることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0035】さらに本発明は、静電潜像保持体；該静電潜像保持体上に静電潜像を形成するための潜像形成手段；及び該静電潜像を現像するため、トナーを有する一成分系現像剤を担持し、且つ搬送するための現像剤担持体を有する現像手段；を有する画像形成装置において、該現像剤担持体は、少なくとも表面が樹脂を含む材料によって形成されており、該トナーとして、上記構成のトナーを用いることを特徴とする画像形成装置に関する。

【0036】

【発明の実施の形態】本発明者らは、少なくとも結着樹脂、イミダゾリウム塩類及び着色剤を含有するトナーにおいて、結着樹脂として少なくともカルボキシル基を有するビニル樹脂とグリシジル基を有するビニル樹脂の混合物を含有するか、あるいはカルボキシル基とグリシジル基を有するビニル樹脂を含有するか、あるいはカルボキシル基とグリシジル基とが反応したビニル樹脂からなるグループから選択される1種以上のメンバーを含有し、更に特定のイミダゾリウム塩類を含有することにより、トナーとしての帯電特性及び粉体特性を損なうことなく更に良好な耐オフセット性及び耐ブロッキング性が達成されることを明らかにした。特に、該トナーを摩擦帯電させるスリーブとして、少なくとも表面が樹脂を含む材料によって形成されたものを用いる場合には、更に優れた帯電付与特性が得られ、更に適正な帯電付与を長期安定的に保持することが可能であり、その結果現像特性を維持できることを明らかにした。さらに、トナーの帯電

特性及び粉体特性が優れることにより、クリーニング工程において、トナーの過剰帯電による感光体への融着やリークボチなど、トナーの凝集性および流動性の悪化に伴う融着、クリーニング不良、トナー搬送詰まりなどの問題点を防ぐことを可能とした。

【0037】さらに、該トナーの結着樹脂成分が特定の酸価を有する、または、該トナー中のTHF可溶分のGPCにより測定される分子量分布が特定の分子量分布を有する、またはトナー中の結着樹脂中に特定のTHF不溶分を含有することにより、上記の効果をより向上させることができる。

【0038】本発明における効果発現の理由について以下に述べる。

【0039】まず、該トナーにおいて、カルボキシル基を有するビニル樹脂とグリシジル基を有するビニル樹脂の混合物を含有するか、あるいはカルボキシル基とグリシジル基を有するビニル樹脂を含有するか、あるいはカルボキシル基とグリシジル基とが反応したビニル樹脂からなるグループから選択される1種以上のメンバーと、一般式(1)に示すイミダゾリウム塩類、または一般式(2)に示すイミダゾリウム塩類を構成単位として有する重合体を含有する場合、均一な摩擦帯電性に優れ、その一方で過剰帯電を抑制するという優れた特性を有することが明らかになった。

【0040】本発明のトナーの過剰帯電が抑制されるメカニズムについては現時点では解明できていないが、カルボキシル基やグリシジル基を有する樹脂やこれらが反応した樹脂と特定のイミダゾリウム塩類またはイミダゾリウム塩類を構成単位として有する重合体との間に何らかの相互作用が生じていると考えられる。いずれにせよ、トナーの過剰帯電が抑制されるのは事実である。例えば、スリーブにステンレス鋼を用いた場合でも安定した帯電性を有するため、ブロッチの発生が抑制される。また、クリーニング工程においても、トナーの過剰帯電による感光体への融着やリークボチやトナーの凝集性及び流動性の悪化に伴うクリーニング不良の他、搬送性の悪化に伴う詰まりなど、問題点の増加を防ぐことが可能となる。

【0041】本発明で用いる、一般式(1)に示すイミダゾリウム塩類、または一般式(2)に示すイミダゾリウム塩類を構成単位として有する重合体を含有したトナーは、高温あるいは低温環境下においても帯電特性の変動が少なく、安定した現像特性を保持できると同時に、カルボキシル基あるいはグリシジル基を有する樹脂あるいはこれらが反応した樹脂を用いたトナーからの該イミダゾリウム塩類、またはイミダゾリウム塩類を構成単位として有する重合体の欠落が少ないため、スリーブ汚染の発生を抑制できる。

【0042】該イミダゾリウム塩類、またはイミダゾリウム塩類を構成単位として有する重合体のトナーからの

欠落が抑制される理由は、該イミダゾリウム塩類、またはイミダゾリウム塩類を構成単位として有する重合体中のアミンと樹脂中のカルボキシル基、エポキシイドとの相互反応であると考えられる。

【0043】また、本発明で用いられるトナーは、現像剤担持体との摩擦帯電プロセスにおいて、現像剤担持体材質として、一般的なステンレス鋼やアルミニウム、あるいは金属メッキを用いても良好な摩擦帯電性能を示すが、従来、正摩擦帯電が困難であった樹脂を含む被覆層が形成された現像剤担持体との接触においても、遥かに優れた帯電性能を示すことが明らかになった。

【0044】従来から知られている一般的な正帯電性荷電制御剤、例えばニグロシンを含有したトナーは、ステンレス鋼との接触で良好な正帯電特性を示すことが知られている。このトナーを被覆層（例えばカーボンブラック分散被覆層）を表面層に持つ現像剤担持体と接触させると、正帯電性はやや低下し、更に結着樹脂がカルボキシル基を有する場合には、帯電性能が更に低下する。また、トナー中から荷電制御剤が欠落しそれが現像剤担持体であるスリーブ表面に固着することにより発生するスリーブ汚染が生じる。

【0045】これに対し、本発明のトナーで用いる特定のイミダゾリウム塩類、またはイミダゾリウム塩類を構成単位として有する重合体を用いた場合は、ステンレス鋼との接触によっても良好な帯電性能を示すが、少なくとも表面が樹脂を含む材料によって形成されている現像剤担持体と接触させる場合の方が、更に優れた帯電性能を示す。この傾向は、結着樹脂がカルボキシル基を有する場合に特に効果があり、ステンレス鋼と接触させた場合と比較し、遥かに高い帯電性能を示すことが明らかになった。

【0046】この結果、トナーの現像能力が向上し、画像濃度が高く、カブリの少ない高品位画像が得られる。

【0047】本発明のトナーは、トナー製造工程中の混練工程などで熔融混練され、結着樹脂が架橋反応することによりあらゆる効果が発現される。結着樹脂中にカルボキシル基ユニット部を有する共重合体とグリシジル基ユニット部を有する共重合体を含むことにより、加熱工程により架橋反応を促進させ、耐オフセットなどの効果を発現させるTHF不溶分や高分子量成分となる架橋樹脂成分を生成する。

【0048】また、イミダゾールユニット、カルボキシルユニット、エポキシイドユニット、ハイドロキシユニットの反応や相互作用によりトナー全体の帯電特性を安定化させることができる。また、イミダゾールユニット部分の帯電安定性がより向上するので、イミダゾール化合物を正帯電性制御剤として機能しうる添加量を加えた場合は、正帯電性トナーとして良好な正帯電性を得ることができる。さらに、カルボキシルユニット、エポキシイドユニット、ハイドロキシユニットの過剰帯電、電荷

放出等の帯電阻害も低減することができ、特に、正帯電性の場合は効果的である。

【0049】カルボキシル基ユニット部を有する共重合体とグリシジル基ユニット部を有する共重合体のみの反応より、より効果的に耐オフセット性及び耐ブロッキング性を発揮させ、しかも定着性に影響を与えない。また、更に定着時にもその効果が現れ、定着ローラに移行したトナーもウェブ等のクリーニング部材で除去しやすく、定着ローラへの再転移も生じにくい。また、定着ローラへのトナーのオフセットが発生しにくいため、ウェブ等のクリーニング部材を省略できる場合もある。また、定着像も堅牢になり、定着性向上に貢献し、定着シートからのトナーの脱離を防止する。

【0050】カルボキシル基含有樹脂とグリシジル基含有樹脂のみの反応や金属化合物との反応の併用に比べ、本発明は定着性と耐オフセット性のバランスに優れ、これらの性能向上を、より効果的に行うことができる。

【0051】本発明において、トナーのTHF可溶成分の酸価とは、テトラヒドロフラン（THF）溶媒に可溶な成分の酸価を示している。

【0052】本発明のトナーのTHF可溶成分の酸価は、0.1乃至50mg KOH/gが好ましく、更に好ましくは0.5乃至50mg KOH/g、特に好ましくは0.5乃至40mg KOH/gである。本発明のトナーはTHF可溶成分が所望の酸価を有することにより、より良好な現像性、また、スリーブ汚染防止効果及び定着ローラなどの加熱部材の汚染防止を達成できる。

【0053】カルボキシル基とグリシジル基が反応した場合、結着樹脂中にカルボキシル基が少なくなり酸価が測定されなくなる場合があるが、この場合結着樹脂中に水酸基が存在するので、上記と同様の効果が期待できる。これらの効果をより効果的に発揮するには、トナーのTHF可溶成分の酸価は、好ましくは0.5乃至30mg KOH/g、より好ましくは0.5乃至25mg KOH/g、さらに好ましくは0.5乃至20mg KOH/gが良い。

【0054】トナーのTHF可溶成分の酸価が0.1mg KOH/g未満の場合には、定着性、イミダゾールユニット化合物との相互反応による現像安定性やスリーブ汚染防止効果が減少する傾向になり、トナーのTHF可溶成分の酸価が50mg KOH/g超となる場合には、正帯電性トナーの場合、トナー粒子中の結着樹脂の負帯電性が強くなり、現像の耐久性に不安定さを生ずるようになる。

【0055】また、本発明においては、トナーのTHF可溶分のGPCにより測定される分子量分布において、数平均分子量が好ましくは1,000乃至40,000、更に好ましくは2,000乃至20,000、特に好ましくは3,000乃至15,000であることが良く、重量平均分子量が好ましくは10,000乃至1

0, 000, 000、更に好ましくは20, 000乃至5, 000, 000、特に好ましくは30, 000乃至1, 000, 000であることが良い。

【0056】本発明のトナーのTHF可溶分のGPCのクロマトグラムにおいて、上記の平均分子量を示す場合、定着性、耐オフセット性及び耐ブロッキング性のバランスをとることができる。

【0057】該分子量分布で各平均分子量が上記範囲内であることにより良好な定着性、耐ブロッキング性を達成することができる。数平均分子量が1, 000未満の場合又は重量平均分子量が10, 000未満の場合には、耐ブロッキング性が悪化し、数平均分子量が40, 000を超える場合又は重量平均分子量が10, 000, 000を超える場合には、十分な定着性の向上を得ることが難しくなる。

【0058】本発明においては、トナーのTHF可溶分のGPCにより測定される分子量分布において、好ましくは分子量4, 000乃至30, 000の領域にメインピークを持つのが良く、さらに好ましくは分子量5, 000乃至20, 000の領域にメインピークを持つのが良い。これにより、定着性、耐オフセット性及び耐ブロッキング性をいずれも向上させることができる。

【0059】メインピークが分子量4, 000未満の場合には、耐ブロッキング性が悪化傾向にあり、分子量30, 000を超える場合には、良好な定着性が減少傾向にある。

【0060】トナーのTHF可溶分のGPCにより測定される分子量分布で分子量30, 000以下のピーク面積が全体のピーク面積に対して好ましくは60乃至100%の割合であることが良く、更に好ましくは70乃至100%の割合であることが良く、特に好ましくは75乃至100%の割合であることが良い。ピーク面積が60%未満の場合、優れた定着性向上効果を得にくくなる。

【0061】また、本発明のトナー中のTHF可溶分のGPCにより測定される分子量分布において、分子量4, 000乃至30, 000に少なくとも一つのピークを持ち、分子量100, 000乃至10, 000, 000に少なくとも1つ以上のピークを持つことが好ましく、更に好ましくは、分子量800, 000乃至10, 000, 000である。更には分子量100, 000乃至800, 000及び分子量800, 000乃至10, 000, 000のそれぞれに少なくとも一つのピークを有することが好ましい。

【0062】本発明のトナーのTHF可溶分のGPCクロマトグラムにおいて、上記のピークプロファイルを示す場合、定着性、耐オフセット性及び耐ブロッキング性をいずれも向上させることができる。

【0063】分子量4, 000乃至30, 000に少なくとも一つのピークを持つことにより、良好な定着性及

び耐ブロッキング性を達成することができ、好ましくは分子量5, 000乃至20, 000である。ピークが分子量4, 000乃至30, 000の領域には存在せず、分子量4, 000未満の領域に存在する場合には、耐ブロッキング性が悪化傾向にあり、分子量30, 000を超える領域に存在する場合には、良好な定着性を得るのが難しくなる。分子量100, 000乃至10, 000, 000に少なくとも一つ以上ピークを持つ場合、良好な耐オフセットが達成される。

【0064】さらに、分子量100, 000以上のピーク面積が全体のピーク面積に対して5乃至40%の割合であることが好ましい。ピーク面積が5%未満の場合、トランスペアレンシー（トラペン）からトナーが剥離しやすく、一方40%を超える場合には、優れた定着性の向上を達成することが困難になりやすい。

【0065】尚、本発明において、全体のピーク面積とは、分子量800以上の領域のピーク面積をいう。

【0066】分子量4, 000乃至30, 000の領域にあるピークが最大のピーク（メインピーク）であることは定着性向上の観点から好ましい。

【0067】分子量800, 000乃至10, 000, 000の領域にあるサブピークは、結着樹脂の架橋反応により生成した成分であり、耐オフセット性に対して十分な効果を得ることができ、更に分子量100, 000乃至800, 000未満の領域にピークを有する場合には、熔融粘度差の大きい分子量4, 000乃至30, 000の成分と分子量800, 000乃至10, 000, 000の成分やTHF不溶分のトナー中における分散性を良好にして現像性が良好になり、各定着特性を効果的に発揮する。

【0068】本発明のトナーの樹脂成分は、0.1乃至60質量%でTHF不溶分を含んでいてもよく、耐オフセット性が向上する。

【0069】トナーの樹脂成分中のTHF不溶分は、5乃至60質量%含有するとき、定着ローラなどの加熱部材からの良好な離型性を発現する。特に熱ロール定着器搭載マシンに適用された場合、定着ローラ及び加圧ローラなどの加熱部材へのトナーのオフセット量が激減し、事実上汚れが発生しないため、そのクリーニング部材であるウェットを取り付ける必要が無くなり、クリーニング部材レス定着器を実現できる。このような利点から、熱ロール方式以外のフィルムを介した定着方式でありウェットを持たないサーフ定着方式にも好適に使用される。また、定着ローラからの定着画像の離型性が良く、先端部に画像がきても定着分離不良によるジャムなどの発生を防止できる。万一、定着部においてジャムが発生し、トナーが定着ローラあるいは定着フィルムに付着した場合でも、被定着シートを1枚通過させるだけで、この付着トナーの大部分を排出することができ、裏汚れを最小限にとどめることができる。

【0070】トナーの樹脂成分中のTHF不溶分を5乃至60質量%で含有すると、定着性と耐オフセット性をバランスよく向上させることができ、好ましくは7乃至55質量%、より好ましくは9乃至50質量%、更に好ましくは10乃至45質量%であることが良く、定着ローラなどの加熱部材からの良好な離型性を発現する。特に高速機に適用された場合、定着ローラなどの加熱部材などへのトナーのオフセット量が低減し、そのクリーニング部材であるウェブなどの消費量の低減や長寿命化などに効果がある。逆に朝一などでのクリーニング部材からのトナーの再転写による裏汚れに対しても効果がある。さらに、定着ローラからの定着画像の離型性が良く、先端部に画像がきても定着分離不良によるジャムなどの発生を防止できる。万一、定着部においてジャムが発生し、トナーが定着ローラに付着しクリーニング部材に多量に回収されたとしても、紙への再転写が少なく裏汚れを最小限にすることができる。

【0071】THF不溶分が5質量%未満の場合は、上記優れた効果の発現が減少し始めてしまい、60質量%を超える場合には、定着性が悪化するだけでなく、トナー中において帯電性が不均一になり易い。

【0072】本発明のトナーのガラス転移温度 (T_g) は50~70℃が好ましい。 T_g が50℃未満の場合、耐ブロッキング性が悪化し、70℃を超える場合は定着性が低下する。

【0073】本発明において、トナー及び結着樹脂のTHFを溶媒としたGPCによる分子量分布は次の条件で測定される。

【0074】<GPCによる分子量分布の測定>40℃のヒートチャンパー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHFを毎分1mlの流速で流し、THF試料溶液を約100 μ l注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント値との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば東ソー社製あるいは昭和電工社製の分子量が $10^2 \sim 10^7$ 程度のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また、検出器にはRI (屈折率) 検出器を用いる。なお、カラムをしては、市販のポリスチレンジェルカラムを複数本組み合わせるのが良く、例えば昭和電工社製のshodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807、800Pの組み合わせや、東ソー社製のTSK gel G1000H (H_{XL})、G2000H (H_{XL})、G3000H (H_{XL})、G4000H (H_{XL})、G5000H (H_{XL})、G6000H (H_{XL})、G7000H (H_{XL})、TSK guard columnの組み合わせを挙げることができる。

【0075】試料は以下の様にして作製する。

【0076】試料をTHF中に入れ、数時間放置した後、十分振とうしTHFとよく混ぜ (試料の合一体が無くなるまで)、更に12時間以上静置する。その時THF中への放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルター (ボアサイズ0.2~0.5 μ m、例えばマイシヨリディスクH-25-2 (東ソー社製) などが使用できる。) を通過させたものをGPCの試料とする。また、試料濃度は、樹脂成分が、0.5~5mg/mlとなるように調整する。

【0077】本発明において、トナー中の樹脂成分のTHF不溶分及び原料結着樹脂のTHF不溶分は以下のようにして測定される。

【0078】<THF不溶分の測定>結着樹脂及びトナー0.5~1.0gを秤量し (W_1 g)、円筒濾紙 (例えば東洋濾紙社製No. 86R) を入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてTHF200mlを用いて10時間抽出し、溶媒によって抽出された可溶成分溶液をエバポレートした後、100℃で数時間真空乾燥し、THF可溶樹脂成分量を秤量する (W_2 g)。トナー中の燃焼残灰分の重さを求める (W_3 g)。

【0079】燃焼残灰分は以下の手順で求められる。予め精秤した30mlの磁性るつぽに約2.0gの試料を入れ精秤し、試料の質量 (W_a) gを精秤する。るつぽを電気炉に入れ約900℃で3時間加熱し、電気炉中で放冷し、常温下でデシケーター中に一時間以上放冷させた後、るつぽ質量を精秤する。ここから燃焼残灰分 (W_b) gを求める。

【0080】

$(W_b/W_a) \times 100 = \text{燃焼残灰分含有率 (質量\%)}$

【0081】この含有率から試料中の燃焼残灰分の重さが求められる。THF不溶分は下記式から求められる。

【0082】

【数1】

$$\text{THF不溶分} = \frac{(W_1 - (W_3 + W_2))}{W_1 - W_3} \times 100 (\%)$$

【0083】結着樹脂の場合、THF不溶分を下記式から求めても良い。

【0084】

【数2】

$$\text{THF不溶分} = \frac{(W_1 - W_2)}{W_1} \times 100 (\text{質量\%})$$

【0085】本発明において、トナーのTHF可溶成分及び結着樹脂の酸価 (JIS酸価) は、以下の方法により求める。

【0086】<酸価の測定>基本操作はJIS K-0070に準ずる。

1) 試料は予め可溶成分以外の添加物を除去して使用するが、トナー及び結着樹脂中の可溶成分の含有量 (着色剤、結着樹脂中の不溶分など) を予め求めておく。試料の粉砕品0.5~2.0 (g) を精秤し、トナー又は結

着樹脂の可溶成分の重さをW (g) とする。

2) 300 (ml) のビーカーに試料を入れ、トルエン／エタノール (4/1) の混合液 150 (ml) を加え溶解する。

3) 0.1 mol/l の KOH のエタノール溶液を用いて、電位差滴定装置を用いて滴定する (例えば、京都電子株式会社製の電位差滴定装置 AT-400 (win workstation) と ABP-410 電動ビュレットを用いての自動滴定が利用できる)。

4) この時の KOH 溶液の使用量を S (ml) とし、同時にブランクを測定し、この時の KOH 溶液の使用量を B (ml) とする。

5) 次式により酸価を計算する。f は KOH のファクターである。

$$\text{【0087】酸価 (mg KOH/g)} = \{(S-B) \times f \times 5.61\} / W$$

【0088】本発明のトナーのガラス転移温度の測定方法を以下に示す。

【0089】<トナーのガラス転移温度の測定>トナーのガラス転移温度 (T_g) は、示差走査熱量計 (DSC 測定装置)、DEC-7 (パーキンエルマー社製) を用いて ASTM D3418-82 に準じて測定する。

【0090】測定試料は 5~20 mg、好ましくは 10 mg を精密に秤量する。

【0091】これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲 30~200℃の間で、昇温速度 10℃/min で常温常湿下で測定を行う。

【0092】この昇温過程で、温度 40~100℃の範囲において比熱変化が得られる。

【0093】このときの比熱変化が出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を、本発明におけるトナーのガラス転移温度 T_g とする。

【0094】本発明において、トナーは、カルボキシル基を有するビニル樹脂とグリシジル基を有するビニル樹脂、あるいはカルボキシル基・グリシジル基を有するビニル樹脂、あるいはこれらの官能基を反応させた樹脂を含有する。

【0095】カルボキシル基を有するビニル樹脂を構成するカルボキシル基ユニットを有するモノマーとして以下のものが挙げられる。

【0096】カルボキシル基ユニットを有するモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、α-エチルアクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸、ビニル酢酸、イソクロトン酸、チグリン酸及びアングリカ酸などの不飽和モノカルボン酸、及びこれらのα-或いはβ-アルキル誘導体、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、アルケニルコハク酸、イタコン酸、メサコン酸、ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸などの不飽和ジカルボン酸、そのモノエステル誘導体、無水物及びα-あるいは

β-アルキル誘導体が挙げられる。

【0097】このようなカルボキシル基ユニットを有するモノマーは単独あるいは混合して、ビニル系モノマーと公知の重合方法により共重合させることにより、該カルボキシル基含有ビニル樹脂を得ることができる。

【0098】カルボキシル基含有ビニル樹脂の酸価は 0.5 乃至 60 mg KOH/g が好ましい。0.5 mg KOH/g 未満の場合、カルボキシル基とグリシジル基との架橋反応部位が少なくなるため、架橋構造が少なく、良好な耐オフセット性が達成されにくくなるが、このような場合にはエポキシ価の高いグリシジル基を有するビニル樹脂を用いることで、ある程度の補償は行える。60 mg KOH/g を超える場合には、正帯電性トナーの場合、トナー粒子中の結着樹脂の負帯電性が強くなり、画像濃度が低下し、カブリが増加する傾向がある。カルボキシル基を有するビニル樹脂のガラス転移温度 (T_g) は 40~70℃が好ましい。T_g が 40℃未満の場合、トナーの耐ブロッキング性が悪化し、70℃を超える場合はトナーの定着性が悪化する。

【0099】カルボキシル基を有するビニル樹脂において、数平均分子量は、良好な定着性を達成するため、1,000 乃至 40,000 が好ましく、重量平均分子量は、良好な耐オフセット性や耐ブロッキング性を達成するため、10,000 乃至 1,000,000 が好ましい。

【0100】カルボキシル基を有するビニル樹脂において、低分子量成分のピーク分子量は、良好な定着性を達成するため、4,000 乃至 30,000 が好ましく、高分子量成分のピーク分子量は良好な耐オフセット性及び耐ブロッキング性を達成するため、100,000 乃至 1,000,000 が好ましい。低分子量成分及び高分子量成分共に上記分子量分布の範囲を満たす場合に、低温度定着性と耐オフセット性の両方を更に高度に達成できる。

【0101】更に、トナー構成成分の分散を向上させるために、該ビニル樹脂は THF 不溶分が 10 質量%以下であることが好ましく、更には 5 質量%以下であることが良い。

【0102】高分子量成分共重合体の合成方法として本発明に用いることのできる重合法としては、塊状重合法、溶液重合法、乳化重合法や懸濁重合法が挙げられる。

【0103】このうち、乳化重合法は、水にほとんど不溶の単量体 (モノマー) を乳化剤で小さい粒子として水相中に分散させ、水溶性の重合開始剤を用いて重合を行う方法である。この方法では反応熱の調節が容易であり、重合の行われる相 (重合体と単量体からなる油相) と水相とが別であるから停止反応速度が小さく、その結果重合速度が大きく、高重合度のものが得られる。更に、重合プロセスが比較的簡単であること、及び重合生

成物が微細粒子であるために、トナーの製造において、着色剤及び荷電制御剤その他の添加物との混合が容易であること等の理由から、トナー用バインダー樹脂の製造方法として有利な点がある。

【0104】しかし、添加した乳化剤のため重合体が不純になり易く、重合体を取り出すには塩析などの操作が必要で、この不便を避けるためには懸濁重合法が好都合である。

【0105】懸濁重合法においては、水系溶媒100質量部に対して、モノマー100質量部以下（好ましくは10～90質量部）で行うのが良い。使用可能な分散剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分ケン化物、リン酸カルシウム等が用いられ、一般に水系溶媒100質量部に対して0.05～1質量部で用いられる。重合温度は50～95℃が適当であるが、使用する開始剤、目的とするポリマーによって適宜選択される。

【0106】樹脂組成物の調製に使用される高分子量重合体は、本発明の目的を達成する為に以下に例示する様な多官能性重合開始剤単独あるいは単官能性重合開始剤と併用して生成することが好ましい。

【0107】多官能構造を有する多官能性重合開始剤の具体例としては、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 3-ビス-*(t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-*(t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-*(t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、トリス-*(t*-ブチルパーオキシ)トリアジン、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン、2, 2-ジ-*t*-ブチルパーオキシブタン、4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシバレリックアシッド-*n*-ブチルエステル、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシアゼレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシトリメチルアジペート、2, 2-ビス-*(4, 4*-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2-*t*-ブチルパーオキシオクタン及び各種ポリマーオキサイドの如き1分子内に2つ以上のパーオキサイド基などの重合開始機能を有する官能基を有する多官能性重合開始剤、及びジアリルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシアリルカーボネート及び*t*-ブチルパーオキシイソプロピルマレートの如き1分子内に、パーオキサイド基などの重合開始機能を有する官能基と重合性不飽和基の両方を有する多官能性重合開始剤から選択される。

【0108】これらの内、より好ましいものは、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシアゼレー

ト及び2, 2-ビス-*(4, 4*-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、及び*t*-ブチルパーオキシアリルカーボネートである。

【0109】これらの多官能性重合開始剤は、トナー用バインダーとして要求される種々の性能を満足する為には、二官能または単官能性重合開始剤と併用されることが好ましい。特に該多官能性重合開始剤の半減期10時間を得る為の分解温度よりも低い半減期10時間を有する重合開始剤と併用することが好ましい。

【0110】具体的には、ベンゾイルパーオキシド、1, 1-ジ-*(t*-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、*n*-ブチル-4, 4-ジ-*(t*-ブチルパーオキシ)バレレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、 α , α' -ビス-*(t*-ブチルパーオキシジイソプロピル)ベンゼン、*t*-ブチルパーオキシクメン、ジ-*t*-ブチルパーオキシドの如き有機過氧化物、アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾアミノアゾベンゼンの如きアゾおよびジアゾ化合物が挙げられる。

【0111】これらの重合開始剤は、前記多官能性重合開始剤と同時にモノマー中に添加しても良いが、該多官能性重合開始剤の効率を適正に保つ為には、重合工程において該多官能性重合開始剤の示す半減期を経過した後には添加するのが好ましい。

【0112】これらの開始剤は、効率の点からモノマー100質量部に対し0.01～10質量部で用いるのが好ましい。

【0113】低分子量成分の合成方法としては、公知の方法を用いることができる。しかしながら、塊状重合法では、高温で重合させて停止反応速度を速めることで、低分子量の重合体を得ることができるが、反応をコントロールしにくいという問題点がある。その点、溶液重合法では、溶媒によるラジカルの連鎖移動の差を利用して、また、開始剤量や反応温度を調整することで低分子量重合体を温和な条件で容易に得ることができ、カルボキシル基含有ビニル樹脂中の低分子量成分を得るには好ましい。

【0114】溶液重合で用いる溶媒として、キシレン、トルエン、クメン、酢酸セロソルブ、イソプロピルアルコール又はベンゼンが用いられる。スチレンモノマーを使用する場合、キシレン、トルエン又はクメンが好ましい。重合するポリマーによって溶媒は適宜選択される。反応温度としては、使用する溶媒、重合開始剤、重合するポリマーによって異なるが、通常70～230℃で行うのが良い。溶液重合においては、溶媒100質量部に対してモノマー30質量部～400質量部で行うのが好ましい。

【0115】更に、重合終了時に溶液中で他の重合体を混合することも好ましく、数種の重合体を混合できる。

【0116】グリシジル基を有するビニル樹脂を構成するグリシジル基ユニットを有するモノマーとしては、ビ

レフィン類；ブタジエン、イソプレンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、沸化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸（2-エチルヘキシル）、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きα-メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸（2-エチルヘキシル）、アクリル酸ステアリル、アクリル酸（2-クロロエチル）、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン類；*N*-ビニルピロール、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドンの如き*N*-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸誘導体もしくはメタクリル酸誘導体が挙げられる。これらのビニル系モノマーは単独もしくは2つ以上のモノマーを混合して用いられる。

【0130】これらの中でもスチレン系共重合体及びスチレン-アクリル系共重合体となるようなモノマーの組み合わせが好ましく、この場合、少なくともスチレン系共重合体成分又はスチレン-アクリル系共重合体成分を

60質量%以上含有することが定着性や混合性の点で好ましい。

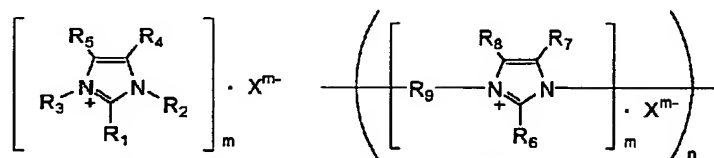
【0131】本発明のトナーに使用される結着樹脂としては、その他、下記の重合体の使用も可能である。

【0132】例えば、ポリスチレン、ポリ-*p*-クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレンおよびその置換体の単重合体；スチレン-*p*-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-α-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体の如きスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂が使用できる。

【0133】本発明のトナーにおいてイミダゾリウム塩類を用いる場合、下記一般式（1）または（2）で示されるイミダゾリウム塩類またはイミダゾリウム塩類を構成単位として有する重合体を用いられる。

【0134】

【化4】



【0135】上記一般式（1）中の R_1 、 R_4 、 R_5 は、水素、置換基を有するアルキル基、置換基を有しないアルキル基、置換基を有するシクロアルキル基、置換基を有しないシクロアルキル基、置換基を有するアリール基、置換基を有しないアリール基、置換基を有するアリル基、置換基を有しないアリル基、置換基を有するアラルキル基、置換基を有しないアラルキル基、置換基を有するアルコキシ基、置換基を有しないアルコキシ基、置換基を有するアミノ基、置換基を有しないアミノ基、ハロゲン又は複素環類から選択される基を示し、それぞれ同一であっても異なっても良い。 R_2 、 R_3 は、水素、置換基を有するアルキル基、置換基を有しないアルキル基、置換基を有するシクロアルキル基、置換基を有

しないシクロアルキル基、置換基を有するアリール基、置換基を有しないアリール基、置換基を有するアリル基、置換基を有しないアリル基、置換基を有するアラルキル基、置換基を有するアルコキシ基、置換基を有しないアルコキシ基、複素環類から選択される基を示し、それぞれ同一であっても異なっても良い。また、 R_1 、 R_2 または R_1 、 R_3 は相互に連結されて環を形成しても良い。また、 R_4 、 R_5 は相互に連結されて芳香環、または複素環を形成しても良い。置換基としては、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アミド基、ハロゲン、複素環類がある。これらは、エーテル、スルフィド構造を有し

ても良い。mは1以上の正の整数であり、 X^m は対陰イオンを示す。

【0136】上記一般式(2)はイミダゾリウム塩類を構成単位とする重合体を示しており、一般式中の R_6 、 R_7 、 R_8 は、水素、置換基を有するアルキル基、置換基を有しないアルキル基、置換基を有するシクロアルキル基、置換基を有しないシクロアルキル基、置換基を有するアリール基、置換基を有しないアリール基、置換基を有するアリル基、置換基を有しないアリル基、置換基を有するアラルキル基、置換基を有しないアラルキル基、置換基を有するアルコキシ基、置換基を有しないアルコキシ基、置換基を有するアミノ基、置換基を有しないアミノ基、ハロゲン又は複素環類であり、それぞれ同一であっても異なっても良い。また、 R_7 、 R_8 は相互に連結されて芳香環、または複素環を形成しても良い。 R_9 は連結基を表しており、エーテル結合を含んでも良いフェニレン、プロペニレン、ビニレン、アルキレン基である。この重合体は、イミダゾリウム塩類を構成単位として含んでいけばよい。その場合、連結基が互いに環構造を形成しても良く、また、結着樹脂主鎖にグラフト鎖として結合しても良い。置換基としては、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アミド基、ハロゲン、複素環類がある。これらは、エーテル、スルフィド構造を有しても良い。mは1以上の正の整数であり、nは1以上の正の整数であり、好ましくは2～100の正の整数であり、 X^m は対陰イオンを示す。

【0137】上記一般式(1)で示されるイミダゾリウム塩類または一般式(2)で示されるイミダゾリウム塩類を構成単位として有する重合体において、イミダゾリウム塩類の種類、対陰イオンの種類を選択することにより、優れた帯電特性、およびトナー中での優れた分散特性を実現することができる。この結果として現像特性も優れたものになる。

【0138】これらの組み合わせは一義的に限定できるものではないが、トナーに高い正帯電性を付与させるためには、一般式(1)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 は、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基、複素環類が好ましく、それぞれ同一であっても異なっても良く、それぞれ置換基を有しても良く、それぞれ炭素数1～40個が好ましい。置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基、アルコキシ基、芳香環や複素環、ハロゲン等が挙げられる。また、 R_1 、 R_2 または R_1 、 R_3 が相互に連結されて環を形成して、4員環または5員環を形成したものも好ましい。また、 R_4 、 R_5 は相互に連結されて芳香環、または複素環を形成したものも好ましい。

【0139】一般式(2)において、 R_6 、 R_7 、 R_8 は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリ

ール基、アリル基、アラルキル基、複素環類が好ましい。それぞれ同一であっても異なっても良く、それぞれ置換基を有しても良く、それぞれ炭素数1～40個が好ましい。置換基としてはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基、アルコキシ基、芳香環や複素環、ハロゲン等が挙げられる。また、 R_7 、 R_8 は相互に連結されて芳香環、複素環を形成したものも好ましい。 R_9 は炭素数1～8のアルキレン基が好ましく、エーテル結合を含む炭素数1～8のアルキレン基も好ましく、重合体主鎖にグラフト鎖に結合しているものが好ましい。

【0140】イミダゾリウム塩類がグラフトする重合体としては、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレンおよびその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体及びスチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体の如きスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル；フェノール樹脂；天然変性フェノール樹脂；天然樹脂変性マレイン酸樹脂；アクリル系樹脂；メタクリル系樹脂；ポリ酢酸ビニル；シリコーン樹脂；ポリエステル樹脂；ポリウレタン；ポリアミド樹脂；フラン樹脂；エポキシ樹脂；キシレン樹脂；ポリビニルブチラール；ロジン樹脂；変性ロジン樹脂；テルペン樹脂；クマロンインデン樹脂；石油系樹脂が使用できる。

【0141】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 のそれぞれの炭素数が40を超える場合には、イミダゾリウム塩類又はイミダゾリウム塩類を構成単位として有する重合体自体の軟化点が低下するため、トナー製造時の熔融混練工程において、該重合体の熔融粘度が低下し、トナー中への分散が不均一になりやすく、その結果画像特性の劣化が発生しやすくなる。

【0142】また、本発明におけるイミダゾリウム塩類又はイミダゾリウム塩類を構成単位とする重合体は対陰イオンを有する。

【0143】例えば、無機系陰イオンとして、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等のハロゲンイオン、 OH^- 、 $S O_4^{2-}$ 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 CH_3COO^- 、 $CH_3S O_3^-$ 、 $CH_3C_6H_4SO_3^-$ 、 $C_2H_5OSO_3^-$ 、 BF_4^- 、 MoO_4^{2-} 、 WO_4^{2-} 、 ClO_4^- 、 SiF_6^{2-} 、また、 $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$ 、 $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$ 、 $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ 、 $[PW_{12}O_4]^{3-}$ 等のポリ酸イオン、ヘテロポリ酸イオンなどが挙げられる。有機系陰イオンとし

ては、炭素数1～24のスルホン酸イオン、炭素数1～24のカルボン酸イオン、炭素数1～24の硫酸モノアルキルエステル陰イオン、テトラフェニルホウ素イオンなどが挙げられる。これらの中で、ハロゲンイオン、 SO_4^{2-} 、 MoO_4^{2-} 、 WO_4^{2-} 、 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 、ヒドロキシナフトスルホン酸イオン、安息香酸イオン、炭素数1～6の硫酸モノアルキルエステル陰イオンが製造上の容易さ、化合物の保存安定性の上から好ましい。

【0144】本発明において一般式(1)で示されるイミダゾリウム塩類、また一般式(2)で示されるイミダゾリウム塩類を構成単位として有する重合体は、イミダゾリウム塩類換算で、結着樹脂100質量部に対して0.01～20.0質量部、好ましくは0.1～10.0質量部、より好ましくは0.5～7.0質量部添加するのが良い。添加量が0.01質量部より少ない場合は、トナーが十分に帯電量を持つことができず、イミダゾリウム塩類又はイミダゾリウム塩類を構成単位とする重合体を添加した効果が現れない。一方、添加量が20.0質量部よりも多い場合には、過剰添加となり、トナー中で分散不良を引き起こし、凝集体で存在したり、個々のトナー粒子当たりのイミダゾリウム塩類の存在量が不均一になりがちで、好ましくない。

【0145】本発明トナーにおいて、カルボキシル基を有するビニル樹脂とグリシジル基を有するビニル樹脂が反応した樹脂を成分とする結着樹脂と、一般式(1)で表されるイミダゾリウム塩類、または一般式(2)で示されるイミダゾリウム塩類を構成単位として有する重合体とを含有することにより、クリーニング工程における過剰帯電を防止させることができる。その結果、感光体ドラムへの静電的な付着の低減、トナーの静電凝集の防止、更に過剰に帯電した廃トナーから感光体ドラムへの放電を防止できる。

【0146】感光体ドラムへの静電的な付着を低減することにより、トナー塊が発生してもクリーニングしやすく、融着の発生を防止することができる。トナーの静電

凝集の防止をすることにより、トナー凝集物の発生によるクリーニングブレードの浮きを抑え、クリーニング不良を防止する。過剰に帯電した廃トナーから感光体ドラムへの放電を防止することにより、ドラムの静電破壊を防止し、リークボチの発生を防ぐことができる。

【0147】また、本発明で用いられるイミダゾリウム塩類又はイミダゾリウム塩類を構成単位として有する重合体は、従来公知の荷電制御剤と組み合わせて使用することもできる。

【0148】本発明におけるトナーは、該イミダゾリウム塩類またはイミダゾリウム塩類を構成単位として有する重合体を含有することにより、これらが正荷電制御剤として働き、正帯電性トナーとして使用することができる。また、更に従来公知の正荷電制御剤を添加することも可能である。また、あるいは従来公知の負荷電制御剤を添加することにより、負帯電性トナーとして使用することも可能である。

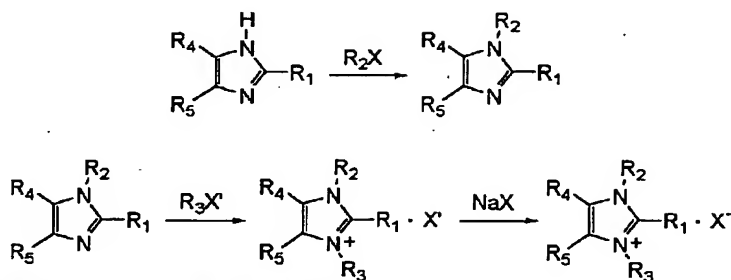
【0149】荷電制御剤をトナーに含有させる方法として、トナー内部に添加する方法と外添する方法がある。これらの荷電制御剤の使用量は結着樹脂の種類、他の添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に決定されるものではないが、好ましくは結着樹脂100質量部に対して0.1～10質量部、より好ましくは0.1～5質量部の範囲で用いられる。

【0150】本発明で用いられるイミダゾリウム塩類は次のように合成される。

【0151】一般式(1)で示されるイミダゾリウム塩類はいくつかの方法で合成することができるが、例えば1,3-無置換イミダゾールを合成して、1,3-位をアルキル化剤によりアルキル化し、最後に対陰イオンを交換することにより得ることができる(次式参照)。

【0152】

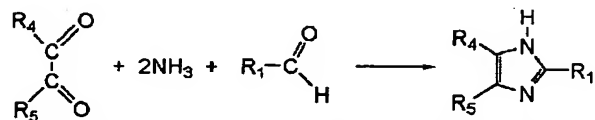
【化5】



【0153】1,3-無置換イミダゾール類は多種類のものが市販されているが、例えば1,2-ジカルボニル化合物にアルデヒド及びアンモニアを反応させることにより得ることもできる(次式参照)。

【0154】

【化6】



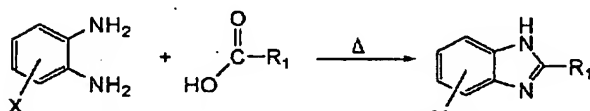
【0155】1,2-ジカルボニル化合物としては、グリオキサル、メチルグリオキサル、ジメチルグリオ

キサール、ベンジル等が挙げられる。アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられる。アンモニアとしては、アルコール性アンモニア、氷酢酸中にて酢酸アンモニウムを用いる方法などが挙げられる。

【0156】1, 3-無置換ベンズイミダゾール類は、*o*-フェニレンジアミン類とカルボン酸を加熱することにより得られる(次式参照)。

【0157】

【化7】



(Xはアルキル基(メチル基、エチル基など)、ニトロ基、アセトキシ基等を表す。)

【0158】*o*-フェニレンジアミン類としては、*o*-フェニレンジアミン、3, 4-ジアミノトルエン、3, 4-ジアミノニトロベンゼンなどが挙げられる。

【0159】カルボン酸としては、脂肪酸(ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ステアリン酸)及び芳香族カルボン酸(安息香酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸等)が挙げられる。

【0160】反応は通常希塩酸中で行われるが、無溶剤、および水中でも十分な収率を与える場合もある。反応温度は通常80~100℃で行うが、芳香族カルボン酸の場合は150~200℃の高い温度が必要な場合が多い。

【0161】イミダゾリウム塩類は、上記のようにして得た1, 3-イミダゾール類とアルキル化剤との反応により得ることができる。アルキル化は、イミダゾール類と等モルのアルキル化剤との反応で1位のみをアルキル化することも2倍モルのアルキル化剤との反応で1位と3位を同時にアルキル化することもできる。

【0162】アルキル化剤としては、アルキルハライド(メチルクロライド、ブチルブロマイド、ベンジルク

ローライド、キシリレンジクロライド等)、ジアルキル硫酸(ジメチル硫酸、ジエチル硫酸等)、トリアルキルフォスフェート(トリメチルフォスフェート等)等が挙げられる。

【0163】反応溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類;アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類;ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒;ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素;クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素等、及びそれらの混合溶剤が挙げられるが、原料、生成物の溶解性、反応収率から、アルコール類及びそれらの他の混合物が好ましい。

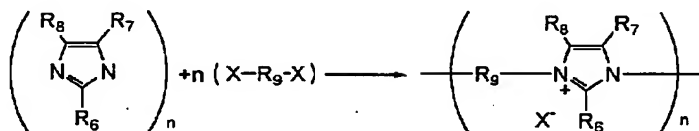
【0164】反応温度は通常0~150℃である。1位のみがアルキル化されたところで反応を停止するには50℃以下で反応させ、3位もアルキル化させるためには50℃以上で反応させる。また、反応系に生成するハロゲン化水素を中和する目的で強アルカリ(NaOH、KOH等)を共存させることもできる。収率の面から強アルカリを共存させることが好ましい。

【0165】また、上記の方法で得られたイミダゾリウム塩類の対陰イオンを強アルカリ塩(*p*-トルエンスルホン酸ナトリウム、ヒドロキシナフトスルホン酸、ナトリウム、テトラフルオロホウ酸カリウム、テトラフェニルホウ酸ナトリウム、モリブデン酸ナトリウム、タングステン酸ナトリウム等)と反応させることにより得られる対陰イオン以外の構造に変えることもできる。

【0166】一般式(2)で示されるイミダゾリウム塩類を構成単位として有する重合体は、イミダゾール類とジハライド類を反応させることにより合成される(次式参照)。この際、重合体末端は結着樹脂主鎖にグラフト鎖として結合しても良く、また、連結して環構造を形成しても良い。

【0167】

【化8】



【0168】ジハライド類としては、アルキレンジハライド(エチレンジクロライド、エチレンジブロマイド、1, 3-ジプロモプロパン、1, 4-ジクロロブタン、1, 4-ジプロモブタン、1, 6-ジプロモヘキサン、1, 8-ジプロモオクタン等);エーテル結合を基中に含むアルキレンジハライド(β , β' -ジクロロエチルエーテル、 β , β' -ジクロロエチルホルマール等)が好ましい。

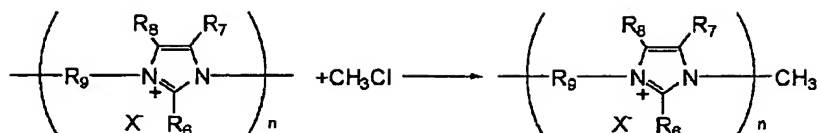
【0169】また、結着樹脂中に官能基としてハロメチ

ル基またはアミノ基を有する場合、その官能基と反応して結合することもできる。その場合、このイミダゾリウム塩類を構成単位とするグラフト鎖として結合している。

【0170】また、重合末端を封鎖するためにモノハライド類やイミダゾール類を併用することができる(次式参照)。

【0171】

【化9】



【0172】モノハライド類としては、塩化メチル、ヨウ化メチル、臭化メチル、塩化ブチル、臭化ベンジル等が挙げられる。イミダゾール類としては1-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、1-ベンジルイミダゾール等が挙げられる。

【0173】また、対陰イオンを前記例示したハロゲン以外の陰イオンにするために、ハロゲン以外の陰イオンのアルカリ金属及びアンモニウム塩も併用できる。

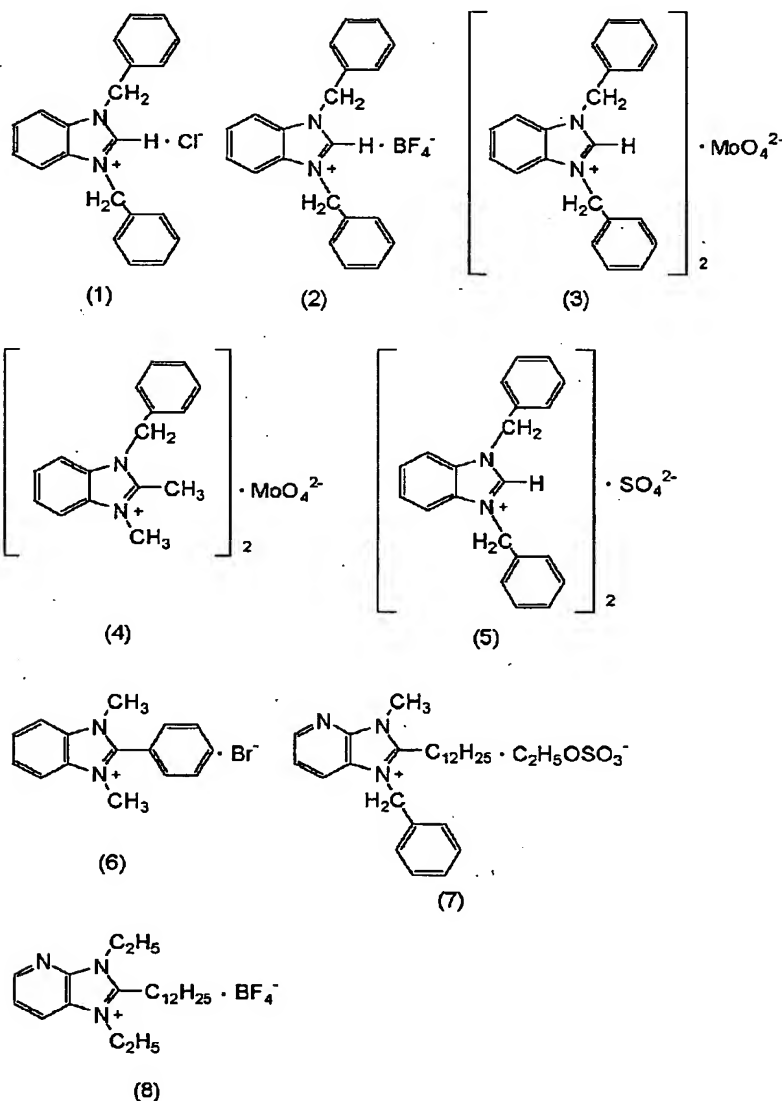
【0174】この合成反応において、反応により発生するハロゲン化水素を中和する目的でアルカリを併用するのが好ましい。アルカリとしては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び炭酸ナトリウム等が挙げられる。

【0175】反応温度は通常30～200℃であり、好ましくは60～180℃である。30℃未満では反応速度が遅く、200℃を超えると副反応が起こりやすいので好ましくない。反応時間は反応温度により異なるが、通常2～20時間である。

【0176】この合成方法は本発明に用いるイミダゾリウム塩類を何ら限定するものではない。以下に本発明に用いるイミダゾリウム塩類例を示すが、これらは取り扱いの容易さをも考慮した代表例であり、同様に本発明のトナーを何ら限定するものではない。

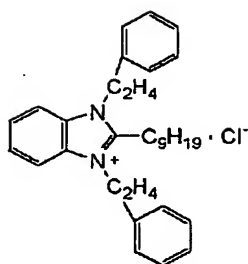
【0177】

【化10】

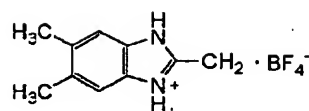


【0178】

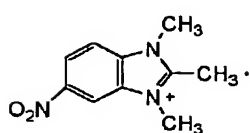
【化11】



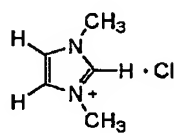
(9)



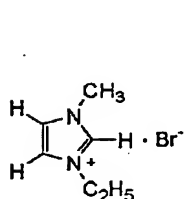
(10)



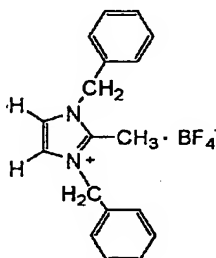
(11)



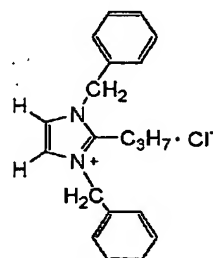
(12)



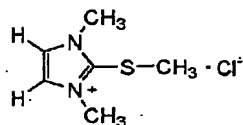
(13)



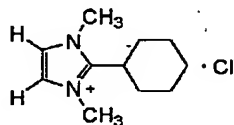
(14)



(15)



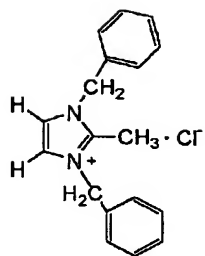
(16)



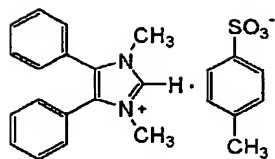
(17)

【0179】

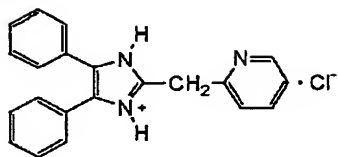
【化12】



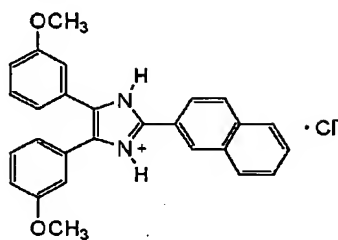
(18)



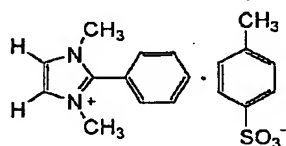
(19)



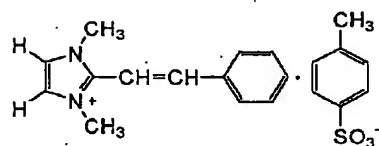
(20)



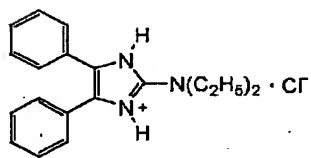
(21)



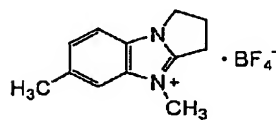
(22)



(23)



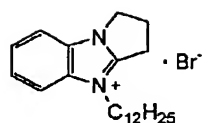
(24)



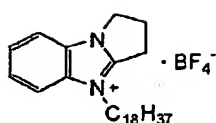
(25)

【0180】

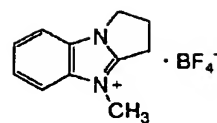
【化13】



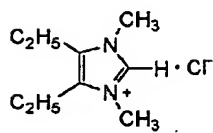
(26)



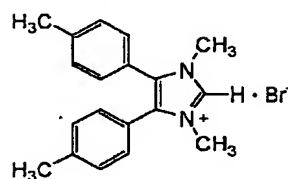
(27)



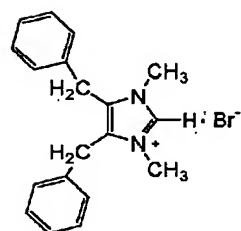
(28)



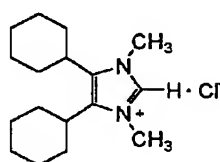
(29)



(30)



(31)



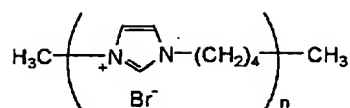
(32)

【0181】また、以下に本発明に用いるイミダゾリウム塩類を構成単位として有する重合体例を示すが、これは取り扱いの容易さも考慮した代表例であり、同様に本

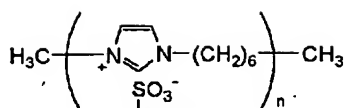
発明のトナーを何ら限定するものではない。

【0182】

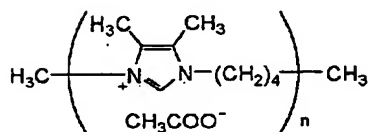
【化14】



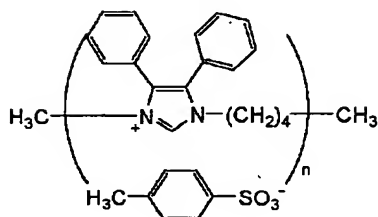
(33)



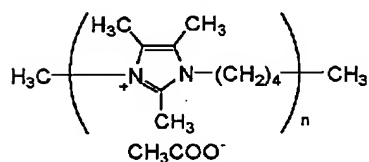
(34)



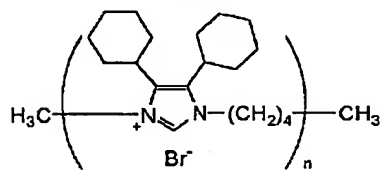
(35)



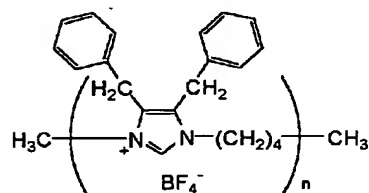
(36)



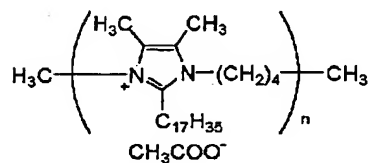
(37)



(38)



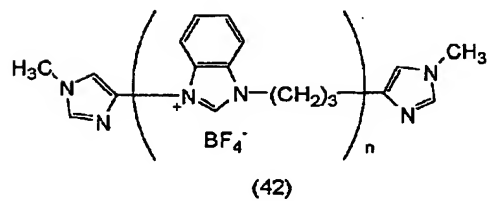
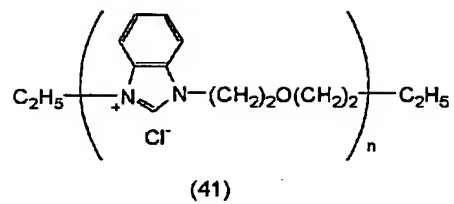
(39)



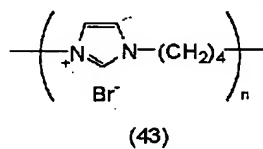
(40)

【0183】

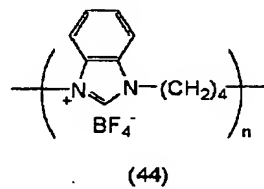
【化15】



スチレン/クロロメチルスチレン共重合体グラフト鎖



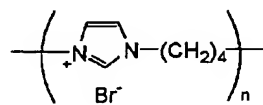
スチレン/ブチルアクリレート/クロロメチルスチレン共重合体グラフト鎖



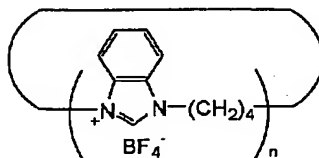
【0184】

【化16】

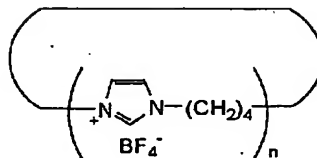
スチレン/ブチルアクリレート
/ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体グラフト鎖



(45)

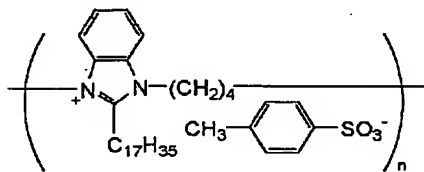


(46)



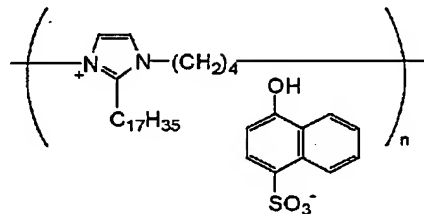
(47)

スチレン/クロロメチルスチレン共重合体グラフト鎖



(48)

スチレン/ブチルアクリレート/クロロメチルスチレン共重合体グラフト鎖

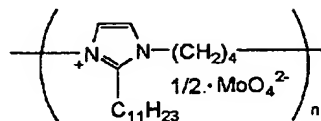


(49)

【0185】

【化17】

スチレン/ブチルアクリレート/クロロメチルスチレン共重合体グラフト鎖



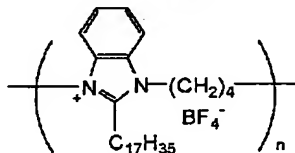
(50)

スチレン/ブチルアクリレート
/ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体グラフト鎖



(51)

スチレン/ブチルメタクリレート
/クロロメチルスチレン共重合体グラフト鎖

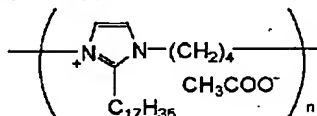


(52)

【0186】

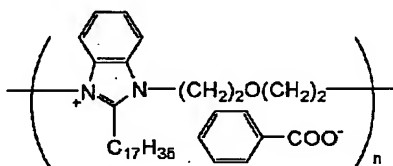
【化18】

スチレン/ブチルメタクリレート/クロロメチルスチレン
共重合体グラフト鎖



(53)

スチレン/ブタジエンアクリロイルオキシエチルイミダゾール
共重合体グラフト鎖



(54)

【0187】本発明においては、トナーに離型性を与えるためにワックス類を含有させることが好ましい。このワックス類としては、融点が好ましくは70～165℃、より好ましくは70～160℃であることが良い。さらにこのワックス類としては、160℃における熔融粘度が1000mPa・s以下のワックスが好ましく用いられる。具体例としては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロブシュワックス、モンダンワックスやエチレン、プロピレン、ブ

テン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1のような直鎖のα-オレフィン及び分岐部分が末端にあるような分岐α-オレフィン及びこれらの不飽和基の位置の異なるオレフィンの単独重合体もしくはこれらの共重合体が挙げられる。その他、アルコールワックス、脂肪酸ワックス、エステルワックス、天然ワックスも用いられる。

【0188】更に、ビニル系モノマーによりブロック共重合体としたり、グラフト変性を施した変性ワックス、

酸化処理を施した酸化ワックスでも良い。

【0189】これらのワックスは、トナー製造に際し、予め重合体成分中に添加・混合しておくこともできる。その場合は、重合体成分の調製時に、ワックスと高分子量重合体とを溶剤に予備溶解した後、低分子重合体溶液と混合する方法が好ましい。これによりミクロな領域での相分離が緩和され、高分子量成分の再凝集が制御され、低分子重合体との良好な分散状態も得られる。

【0190】上記ワックスの添加量は、結着樹脂100質量部に対して0.5～10質量部であることが好ましく、1～8質量部であることがより好ましい。尚、2種類以上のワックスを併用して添加しても良い。

【0191】本発明のトナーに使用できる着色剤としては、任意の適当な顔料又は染料が挙げられる。例えば顔料として、カーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、ナフトールイエロー、ハンザイエロー、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、ベンガラ、フタロシアニンブルー、インダンスレンブルー等がある。これらは定着画像の光学濃度を維持するために必要な量が用いられ、結着樹脂100質量部に対し0.1～20質量部、好ましくは0.2～10質量部の添加量が良い。同様の目的で、更に染料が用いられる。例えば、アゾ系染料、アントラキノン系染料、キサンテン系染料、メチン系染料があり、結着樹脂100質量部に対し0.1～20質量部、好ましくは0.3～10質量部の添加量が良い。

【0192】本発明のトナーにおいては、着色剤として磁性体を用い、磁性トナーとして使用することもできる。

【0193】本発明の結着樹脂とイミダゾール塩類またはイミダゾリウム塩類を構成単位として有する重合体を含有するトナーにおいて、着色剤として磁性体を含有する磁性トナーに適用した場合、磁性体のトナー粒子からの欠落を抑制することができることから特に効果的である。

【0194】このトナー粒子からの磁性体の欠落が抑制できる理由は、明確には解明されていないが、イミダゾール塩類またはイミダゾリウム塩類を構成単位として有する重合体中の2級アミンと結着樹脂中のカルボキシル基、グリシジル基、水酸基又は酸無水物基との相互作用によりトナー粒子中からのイミダゾール塩類またはイミダゾリウム塩類を構成単位として有する重合体のトナー粒子からの欠落が抑制されることから、該イミダゾール塩類またはイミダゾリウム塩類を構成単位として有する重合体のトナー粒子からの欠落に伴って生じる磁性体のトナー粒子からの欠落も抑制されるようになるからであると推測される。

【0195】本発明に用いられる磁性体としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライトの如き酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属あるいはこれらの

金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、錫、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金及びその混合物が用いられ、その磁性体表面或いは内部にケイ素元素を含有するものが好ましい。

【0196】磁性体の平均粒子径としては、好ましくは0.05～1.0 μm 、より好ましくは0.1～0.6 μm 、さらに好ましくは0.1～0.4 μm であることが良い。

【0197】本発明においてトナーに含有させる磁性体の量は、結着樹脂100質量部に対して好ましくは10～200質量部、より好ましくは20～170質量部、更に好ましくは30～150質量部であることが良い。

【0198】本発明のトナーにおいては、帯電安定性、現像性、流動性、耐久性向上のため、シリカ微粉末を外部添加することが好ましい。

【0199】本発明に用いられるシリカ微粉末は、窒素吸着によるBET法による比表面積が好ましくは30 m^2/g 以上、より好ましくは50～400 m^2/g の範囲内のものが良好な結果を与える。トナー100質量部に対してシリカ微粉末0.01～8質量部、好ましくは0.1～5質量部使用するのが良い。トナーのシリカ微粉末含有量が0.01質量部未満の場合には、十分な流動性及び耐久安定性が得られ難くなり、トナーのシリカ微粉末含有量が8質量部を超える場合には、遊離シリカ微粉末が増加し、トナーの帯電が不安定となり易い。

【0200】本発明に用いられるシリカ微粉末は、必要に応じて、疎水化、帯電性コントロールなどの目的でシリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、シリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシラン化合物、その他の有機ケイ素化合物の如き処理剤で、或いは種々の処理剤を併用して処理されていることも好ましい。

【0201】本発明のトナーには、必要に応じて他の外部添加剤を添加しても良い。

【0202】例えば、帯電補助剤、導電性付与剤、流動性付与剤、ケーキング防止剤、熱ローラ定着時の離型剤、滑剤、研磨剤等の働きをする樹脂微粒子や無機微粒子などである。

【0203】例えば滑剤としては、テフロン（登録商標）粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末が挙げられ、中でもポリフッ化ビニリデン粉末が好ましい。研磨剤としては、酸化セリウム粉末、炭化ケイ素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末が挙げられ、中でもチタン酸ストロンチウム粉末が好ましい。流動性付与剤としては、酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末が挙げられ、中でも疎水性のものが好ましい。導電性付与剤としては、カーボンブラック粉末、酸化亜鉛粉末、酸化アンチモン粉末、酸化スズ粉末が挙げられる。さら

に、逆極性の白色微粒子及び黒色微粒子を現像性向上剤として少量用いることができる。

【0204】本発明のトナーを作製するには、結着樹脂、イミダゾリウム塩類、着色剤及び必要に応じて磁性体、ワックス、金属塩ないしは金属錯体、顔料又は染料、その他の添加剤を、ヘンシェルミキサー、ボールミルの如き混合機により十分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融混練し、冷却固化後粉碎及び分級を行い、更に必要に応じて所望の添加剤をヘンシェルミキサーの如き混合機により十分混合し、本発明のトナーを得ることができる。

【0205】例えば混合機としては、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）；スーパーミキサー（カワタ社製）；リボコーン（大川原製作所社製）；ナウターミキサー、タービュライザー、サイクロミックス（ホソカワミクロン社製）；スパイラルピンミキサー（太平洋機工社製）；レーディグミキサー（マツボー社製）が挙げられ、混練機としては、KRCニーダー（栗本鉄工所社製）；ブス・コ・ニーダー（Buss社製）；TEM型押出機（東芝機械社製）；TEX二軸混練機（日本製鋼所社製）；PCM混練機（池貝鉄工所社製）；三本ロールミル、ミキシングロールミル、ニーダー（井上製作所社製）；ニーデックス（三井鉱山社製）；MS式加圧ニーダー、ニダールーダー（森山製作所社製）；パンバリーミキサー（神戸製鋼所社製）が挙げられ、粉碎機としては、カウンタージェットミル、ミクロンジェット、イノマイザ（ホソカワミクロン社製）；IDS型ミル、PJMジェット粉碎機（日本ニューマチック工業社製）；クロスジェットミル（栗本鉄工所社製）；ウルマックス（日曹エンジニアリング社製）；SKジェット・オー・ミル（セイシン企業社製）；クリプトロン（川崎重工業社製）；ターボミル（ターボ工業社製）が挙げられ、分級機としては、クラッシャー、マイクロクラッシュファイアー、スベディッククラッシュファイアー（セイシン企業社製）；ターボクラッシュファイアー（日新エンジニアリング社製）；ミクロンセパレータ、ターボブレックス（ATP）、TSPセパレータ（ホソカワミクロン社製）；エルボージェット（日鉄鉱業社製）、ディスパージョンセパレータ（日本ニューマチック工業社製）；YMマイクロカット（安川商事社製）が挙げられ、粗粒などをふるい分けるために用いられる篩い装置としては、ウルトラソニック（晃栄産業社製）；レゾナシブ、ジャイロシフター（徳寿工作所社）；バイブラソニックシステム（ダルトン社製）；ソニクリーン（新東工業社製）；ターボスクリーナー（ターボ工業社製）；マイクロシフター（楨野産業社製）；円形振動篩いが挙げられる。

【0206】本発明のトナーは、重量平均粒径が好ましくは $3\sim 10\mu\text{m}$ 、より好ましくは $4\sim 9\mu\text{m}$ であることがよい。トナーの重量平均粒径が $3\mu\text{m}$ 未満の場合に

は、耐久安定性に乏しく、高画像濃度が得られ難く、カブリが発生し易くなり、トナーの重量平均粒径が $10\mu\text{m}$ を超える場合には、高精細な画像が得られ難く、トナー消費量も多くなる。

【0207】トナーの重量平均粒径は、コールターカウンターターT A-I I型（コールター社製）を用いて行なうが、コールターマルチサイザー（コールター社製）を用いることも可能である。電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。たとえば、ISOTON R-I I（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液 $100\sim 150\text{ml}$ 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を $0.1\sim 5\text{ml}$ 加え、更に測定試料を $2\sim 20\text{mg}$ 加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散機で約1～3分間分散処理を行い、前記測定装置によりアパーチャーとして $100\mu\text{m}$ アパーチャーを用いて、 $2.00\mu\text{m}$ 以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。それから、本発明に係る体積分布から求めた重量基準の重量平均粒径（D4；それぞれ各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする）を求めた。

【0208】チャンネルとしては、 $2.00\sim 2.52\mu\text{m}$ 未満； $2.52\sim 3.17\mu\text{m}$ 未満； $3.17\sim 4.00\mu\text{m}$ 未満； $4.00\sim 5.04\mu\text{m}$ 未満； $5.04\sim 6.35\mu\text{m}$ 未満； $6.35\sim 8.00\mu\text{m}$ 未満； $8.00\sim 10.08\mu\text{m}$ 未満； $10.08\sim 12.70\mu\text{m}$ 未満； $12.70\sim 16.00\mu\text{m}$ 未満； $16.00\sim 20.20\mu\text{m}$ 未満； $20.20\sim 25.40\mu\text{m}$ 未満； $25.40\sim 32.00\mu\text{m}$ 未満； $32.00\sim 40.30\mu\text{m}$ 未満の13チャンネルを用いる。

【0209】次に本発明の画像形成方法に用いられる現像剤担持体である現像スリーブの構成を図1に例示して説明する。

【0210】本発明に用いられる現像剤担持体であるスリーブは、少なくとも表面が樹脂を含む材料によって形成されている。具体的には、樹脂を含む材料で形成される円筒状スリーブであるか、或いは円筒状基体と、該基体表面を被覆する被覆層（樹脂層）を有する。該被覆層1は、結着樹脂4、場合によっては導電性物質2と充填剤3、固体潤滑剤5等を含有し、円筒状基体6上に被覆されている。導電性物質2が含有されている場合、被覆層1は導電性をもつのでトナーの過剰帯電が防止できる。充填剤3が含有されている場合には、トナーによる該被覆層1の摩耗を防ぎ、更に充填剤3の帯電付与性により、トナーの帯電も好適にコントロールできる。固体潤滑剤5が含有される場合には、トナーとスリーブとの離型性が向上され、その結果トナーのスリーブ上への融着が防止できる。樹脂を含有する被覆層を形成する場合の円筒状基体としては、金属、合金、金属化合物、セラ

ミック及び樹脂によって形成される。

【0211】本発明のスリーブにおいて、被覆層に導電性物質を含有させる場合、該被覆層の体積抵抗が好ましくは $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。被覆層の体積抵抗が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ を超える場合には、トナーのチャージアップが発生しやすくなり、ブロッチの発生や現像特性の劣化を引き起こしやすくなる場合がある。

【0212】該被覆層の表面粗さは、JIS中心線平均粗さ(Ra)で $0.2 \sim 3.5 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。Raが $0.2 \mu\text{m}$ 未満ではスリーブ近傍のトナーの帯電量が高くなりすぎ、鏡映力によりトナーがスリーブ上に引きつけられ、新たなトナーがスリーブから帯電付与を受けられず、現像性が不十分となる。Raが $3.5 \mu\text{m}$ を超えると、スリーブ上のトナーコート量が増加しすぎてトナーが十分な帯電量を得られず、かつ不均一な帯電となり、画像濃度の低下や濃度ムラの原因となる。

【0213】次に該被覆層1を構成する各材料について説明する。

【0214】図1において導電性物質2としては、例えばアルミニウム、銅、ニッケル及び銀の如き金属粉体；酸化アンチモン、酸化インジウム及び酸化スズの如き金属酸化物；カーボンファイバー、カーボンブラック及びグラファイトの如き炭素同素体が挙げられる。このうちカーボンブラックは特に電気伝導性に優れ、高分子材料に充填して導電性を付与したり、添加量のコントロールで、ある程度任意の導電度を得ることができるために好適に用いられる。本発明に使用するカーボンブラックの個数平均粒径は $1 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.01 \mu\text{m} \sim 0.8 \mu\text{m}$ のものが良い。カーボンブラックの個数平均粒径が $1 \mu\text{m}$ を超える場合には、被覆層の体積抵抗を制御しづらくなり好ましくない。

【0215】導電性物質の使用量としては、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは $0.1 \sim 300$ 質量部であり、より好ましくは $1 \sim 100$ 質量部であることが良い。

【0216】充填剤3としては、従来より公知のトナー用ネガ帯電性荷電制御剤、あるいはポジ帯電性荷電制御剤を添加しても良い。この他の物質としては、例えばアルミナ、アスベスト、ガラス繊維、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸バリウム、シリカ及びケイ酸カルシウムの如き無機化合物；フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、PMMA、メタクリレートターポリマー（例えばポリスチレン/ n -ブチルメタクリレート/シランターポリマー）、スチレン-ブタジエン系共重合体及びポリカプロラクトン；ポリカプロラクトン、ポリビニルピリジン、ポリアミドの如き含窒素化合物；ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、

ポリクロロトリフルオロエチレン、ペルフルオロアルコキシトリフルオロエチレン-テトラフルオロトリエチレン共重合体、ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、トリフルオロクロロエチレン-塩化ビニル共重合体の如き高度にハロゲン化された重合体；その他にポリカーボネート、ポリエステルが挙げられる。このうちシリカ及びアルミナが、それ自身の硬さ及びトナーに対する帯電制御性を有するので好ましく用いられる。

【0217】充填剤の使用量としては、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは $0.1 \sim 500$ 質量部、より好ましくは $1 \sim 200$ 質量部であることが良い。

【0218】固体潤滑剤5としては、例えば二硫化モリブデン、窒化ケイ素、グラファイト、フッ化グラファイト、銀-セレン化ニオブ、塩化カルシウム-グラファイト、滑石が挙げられる。このうちグラファイトは潤滑性と共に導電性を有し、高すぎる電荷を有するトナーを減少させ、現像に好適な帯電量を持たせる働きがあることから好適に用いられる。

【0219】固体潤滑剤の使用量としては、結着樹脂100質量部に対して、好ましくは $0.1 \sim 300$ 質量部であり、より好ましくは $1 \sim 150$ 質量部であることが良い。

【0220】場合によっては導電性物質2、充填剤3や固体潤滑剤5が分散される結着樹脂4としては、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂など公知の樹脂が用いられる。特に熱硬化性もしくは光硬化性の樹脂が好ましい。

【0221】本発明におけるスリーブ表面の被覆層中の導電性物質、或いは充填剤や固体潤滑剤を表面に好適に露出させるために、または、表面を平滑化処理して均一な凹凸表面を作るために、後述の磨き加工等の手段により表面を平滑化処理することにより、さらに好ましい性能を付与することが可能である。特に、ベタ黒やハーフトーン画像に発生する縦スジ現象や初期の画像濃度の立上がりにより効果があり、特に高温高湿下での効果が大きい。

【0222】本発明において、スリーブの平滑化処理の一例を図2に示しながら作用を説明する。図2(A)において該被覆層(樹脂層)501は、固体潤滑剤502、導電性物質503、充填剤504、結着樹脂505とを含有し、円筒状基体506上に被覆されている。これをフェルトや砥粒の付着した帯状研磨材での磨き加工を施すことで、図2(B)に示すようにスリーブの表面凹凸を均一に上げることができるので、スリーブ上のトナーコート量が均一化し、その結果スリーブとの摩擦帯電を受けたトナーのみが現像領域に搬送されるようになる。従って、上記効果が得られるものと考えられる。

【0223】上記のように平滑化処理を施した後も、コート層表面はJIS B 0601におけるRaで好ましくは0.2~3.5 μ mの範囲の凹凸を保持していることが良く、より好ましくは0.3~2.5 μ m程度である。理由は前記と同様である。

【0224】次に本発明の現像剤担持体である現像スリーブが組み込まれる現像方法について説明する。

【0225】図3において、現像装置 X_1 は、公知のプロセスにより形成された静電潜像を担持する像保持体、例えば電子写真感光ドラム7は、矢印B方向に回転される。現像剤担持体としての現像スリーブ14は、ホッパー9から供給された一成分磁性現像剤としての磁性トナー10を担持して、矢印A方法に回転することにより、現像スリーブ14と感光ドラム7とが対向した現像部Dに磁性トナー10を搬送する。現像スリーブ14内には、磁性トナー10を現像スリーブ14上に磁気的に吸引・保持するために、磁石11が配置されている。磁性トナー10は現像スリーブ14との摩擦により、感光ドラム7上の静電潜像を現像可能な摩擦帯電電荷を得る。

【0226】現像部Dに搬送される磁性トナー10の層厚を規制するために、強磁性金属からなる規制ブレード8が、現像スリーブ14の表面から約200~300 μ mのギャップ幅を持って現像スリーブ14に臨むように、ホッパー9から垂下されている。磁石11の磁極N1からの磁力線がブレード8に集中することにより、現像スリーブ14上に磁性トナー10の薄層（現像剤層）が形成される。ブレード8としては非磁性ブレードを使用することもできる。

【0227】現像スリーブ14上に形成される磁性トナー10の薄層の厚みは、現像部Dにおける現像スリーブ14と感光ドラム7との間の最小間隙よりも更に薄いものであることが好ましい。このようなトナー薄層により静電潜像を現像する方式の現像装置、即ち非接触型現像装置に、本発明は特に有効である。しかし、現像部においてトナー層の厚みが現像スリーブ14と感光ドラム7との間の最小間隙以上の厚みである現像装置、即ち接触型現像装置にも、本発明は適用することができる。

【0228】説明の煩雑を避けるため、以下の説明では、非接触型現像装置を例に採って行う。

【0229】上記現像スリーブ14には、これに担持された一成分磁性現像剤である磁性トナー10を飛翔させるために、電源15により現像バイアス電圧が印加される。この現像バイアス電圧として直流電圧を使用するときは、静電潜像の画像部（磁性トナー10が付着して可視化される領域）の電位と背景部の電位との間の値の電圧が、現像スリーブ14に印加されることが好ましい。一方、現像画像の濃度を高め或は階調性を向上するために、現像スリーブ14に交番バイアス電圧を印加して、現像部Dに向きが交互に反転する振動電界を形成してもよい。この場合、上記画像部の電位と背景部の電位の間の

の値を有する直流電圧成分が重畳された交番バイアス電圧を現像スリーブ14に印加することが好ましい。

【0230】高電位部と低電位部を有する静電潜像の高電位部にトナーを付着させて可視化する、いわゆる正規現像では、静電潜像の極性と逆極性に帯電するトナーを使用し、一方、静電潜像の低電位部にトナーを付着させて可視化する、いわゆる反転現像では、トナーは静電潜像の極性と同極性に帯電するトナーを使用する。尚、高電位と低電位というのは、絶対値による電位差の表現である。いずれにしても、磁性トナー10は現像スリーブ14との摩擦により静電潜像を現像するための極性に帯電する。

【0231】図4は本発明の他の実施形態を示す構成図である。

【0232】図4の現像装置 X_2 では、現像スリーブ14上の磁性トナー10の層厚を規制する部材として、ウレタンゴム、シリコンゴム等のゴム弾性を有する材料、或はリン青銅、ステンレス鋼等の金属弾性を有する材料などの弾性板17を使用し、この弾性板17を現像スリーブ14に圧接させていることが特徴である。このような現像装置では、現像スリーブ8上に更に薄いトナー層を形成することができる。図4の現像装置 X_2 のその他の構成は、図3に示した現像装置 X_1 と基本的に同じで、図4において図3に付した符号と同一の符号は同一の部材を示す。

【0233】上記のようにして現像スリーブ14上にトナー層を形成する図4に示すような現像装置は、弾性板17によりトナーを現像スリーブ14上に擦りつけるため、トナーの摩擦帯電量も多くなり、画像濃度の向上が図られる。非磁性一成分トナーにおいては、このような弾性板を用いた現像装置が用いられる。

【0234】次に本発明で用いた接触帯電・転写方式を有する画像形成方法の一例について、図5の概略構成図を基に説明する。

【0235】801は回転ドラム型の感光体であり、図面上時計方向に所定の周速度（プロセススピード）で回転される。802は帯電ローラで、感光体801面に押圧力をもって圧接され、感光体801の回転に伴い従動回転する。803は帯電ローラ802に電圧を印加するための帯電バイアス電流 V_2 であり、帯電ローラ802にバイアスが印加されることで感光体801の表面が所定の極性・電位に帯電される。次いで画像露光804によって静電荷像が形成され、現像手段805によりトナー画像として順次可視化されていく。

【0236】現像手段805を構成する現像スリーブには、バイアス印加手段813よりバイアス V_1 が印加される。現像により潜像保持体上に形成されたトナー像は、転写バイアス V_3 が印加された当接転写手段806により転写材808に静電転写され、転写材上のトナー像は、加熱加圧手段811により加熱加圧定着される。

トナー画像転写後の感光体801面では転写残りトナー等の付着汚染物質を、感光体801にカウンター方向に圧接した弾性クリーニングブレードを具備したクリーニング装置809で清浄面化され、更に除電露光装置810により除電されて、繰り返して作像される。

【0237】一次帯電手段としては、以上のごとく接触帯電手段として帯電ローラ802を用いて説明したが、帯電ブレード、帯電ブラシの如き接触帯電手段でもよく、更に、非接触のコロナ帯電手段でもよい。帯電によるオゾン発生を少なくする場合は、接触帯電手段の方

が好ましい。転写手段としては、以上のごとく転写ローラ806を用いて説明したが転写ブレードの如き接触帯電手段でもよく、更に非接触のコロナ転写手段でもよい。こちらでも転写によるオゾン発生を少なくする場合は、接触帯電手段の方が好ましい。

【0238】

【実施例】以下、具体的実施例をもって本発明を更に詳しく説明するが、本発明は何らこれらに限定されるものではない。

【0239】

<カルボキシル基含有ビニル樹脂の製造例A-1>

・スチレン	79質量部
・アクリル酸n-ブチル	20質量部
・メタクリル酸	1質量部
・ジ-tert-ブチルパーオキサイド	2質量部

上記各成分を、4つ口フラスコ内でキシレン200質量部を攪拌しながら容器内を十分に窒素で置換し120℃に昇温させた後4時間かけて滴下した。更に、キシレン還流下で重合を完了し、減圧下で溶媒を蒸留除去した。

このようにして得られた樹脂をA-1とする。

【0240】この樹脂A-1の物性はMn=5,600、Mw=41,000、Tg=59℃、Av=6.4、THF不溶分=0質量%であった。

【0241】

<カルボキシル基含有ビニル樹脂の製造例A-2>

・スチレン	78質量部
・アクリル酸n-ブチル	20質量部
・アクリル酸	2質量部
・ジ-tert-ブチルパーオキサイド	2質量部

上記各成分に変えた以外は製造例A-1と同様にして樹脂A-2を得た。この樹脂A-2の物性はMn=4,800、Mw=45,000、Tg=60℃、Av=1

5.5、THF不溶分=0質量%であった。

【0242】

<カルボキシル基含有ビニル樹脂の製造例A-3>

・スチレン	75質量部
・アクリル酸n-ブチル	19質量部
・メタクロイロキシエチルコハク酸	6質量部
・ジ-tert-ブチルパーオキサイド	2質量部

上記各成分に変えた以外は製造例A-1と同様にして樹脂A-3を得た。この樹脂A-3の物性はMn=6,100、Mw=37,000、Tg=58℃、Av=2

8.9、THF不溶分=0質量%であった。

【0243】

<カルボキシル基含有ビニル樹脂の製造例A-4>

・スチレン	79質量部
・アクリル酸n-ブチル	20質量部
・マレイン酸モノブチル	1質量部
・ジ-tert-ブチルパーオキサイド	2質量部

上記各成分に変えた以外は製造例A-1と同様にして樹脂A-4を得た。この樹脂A-4の物性はMn=7,200、Mw=39,000、Tg=58℃、Av=3.

2、THF不溶分=0質量%であった。

【0244】

<カルボキシル基含有ビニル樹脂の製造例A-5>

・スチレン	74質量部
・アクリル酸n-ブチル	18質量部
・アクリル酸	7質量部
・ジ-tert-ブチルパーオキサイド	2質量部

上記各成分に変えた以外は製造例A-1と同様にして樹

脂A-5を得た。この樹脂A-5の物性はMn=5,2

00、Mw=44, 000、Tg=58℃、Av=5 【0245】

4. 3、THF不溶分=0質量%であった。

＜ビニル樹脂の製造例A-6＞

- ・スチレン 80質量部
- ・アクリル酸n-ブチル 20質量部
- ・ジ-tert-ブチルパーオキサイド 2質量部

上記各成分に変えた以外は製造例A-1と同様にして樹脂A-6を得た。この樹脂A-6の物性はMn=6, 3

0、THF不溶分=0質量%であった。

【0246】

00、Mw=46, 000、Tg=58℃、Av=0.

＜カルボキシル基含有樹脂の製造例A-7＞

- ・スチレン 79.8質量部
- ・アクリル酸n-ブチル 20質量部
- ・マレイン酸モノブチル 0.2質量部
- ・ジ-tert-ブチルパーオキサイド 2質量部

上記各成分に変えた以外は製造例A-1と同様にして樹脂A-7を得た。この樹脂A-7の物性はMn=7, 1

【0247】これらのカルボキシル基含有ビニル樹脂の物性を表1にまとめた。

00、Mw=39, 000、Tg=58℃、Av=0.

【0248】

6、THF不溶分=0質量%であった。

＜グリシジル基含有ビニル樹脂の製造例B-1＞

- ・スチレン 80質量部
- ・アクリル酸n-ブチル 18質量部
- ・メタクリル酸グリシジル 2質量部
- ・ジ-tert-ブチルパーオキサイド 5質量部

上記各成分を、4つ口フラスコ内でキシレン200質量部を撹拌しながら容器内を十分に窒素で置換し120℃に昇温させた後4時間かけて滴下した。更に、キシレン還流後で重合を完了し、減圧下で溶媒を蒸留除去した。このようにして得られた樹脂をB-1とする。

【0249】この樹脂B-1の物性はMw=28, 000、エポキシ価=0.14eq/kg、THF不溶分=0質量%であった。

【0250】

＜グリシジル基含有ビニル樹脂の製造例B-2＞

- ・スチレン 78質量部
- ・アクリル酸n-ブチル 18質量部
- ・メタクリル酸グリシジル 4質量部
- ・ジ-tert-ブチルパーオキサイド 5質量部

上記各成分に変えた以外は製造例B-1と同様にして樹脂B-2を得た。この樹脂B-2の物性はMw=22,

分=0質量%であった。

【0251】

000、エポキシ価=0.28eq/kg、THF不溶

＜グリシジル基含有ビニル樹脂の製造例B-3＞

- ・スチレン 74質量部
- ・アクリル酸n-ブチル 18質量部
- ・メタクリル酸グリシジル 8質量部
- ・ジ-tert-ブチルパーオキサイド 5質量部

上記各成分に変えた以外は製造例B-1と同様にして樹脂B-3を得た。この樹脂B-3の物性はMw=26,

分=0質量%であった。

【0252】

000、エポキシ価=0.56eq/kg、THF不溶

＜グリシジル基含有ビニル樹脂の製造例B-4＞

- ・スチレン 66質量部
- ・アクリル酸n-ブチル 18質量部
- ・メタクリル酸グリシジル 16質量部
- ・ジ-tert-ブチルパーオキサイド 5質量部

上記各成分に変えた以外は製造例B-1と同様にして樹

脂B-4を得た。この樹脂B-4の物性はMw=20,

000、エポキシ価=1.13eq/kg、THF不溶分=0質量%であった。

【0253】これらのグリシジル基含有ビニル樹脂の物

性を表2にまとめた。

【0254】

【表1】

グリシジル基含有ビニル樹脂の製造例

	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
スチレン	79	78	75	79	74	80	79.8
アクリル酸 n-ブチル	20	20	19	20	19	20	20
アクリル酸	—	2	—	—	7	—	—
メタクリル酸	1	—	—	—	—	—	—
メタクリロキシエチルメタクリレート	—	—	6	—	—	—	—
マレイン酸モノブチル	—	—	—	1	—	—	0.2
ジ-tert-ブチルペーオキサイド	2	2	2	2	2	2	2
Mn	5,600	4,800	6,100	7,200	5,200	6,300	7,100
Mw	41,000	45,000	37,000	39,000	44,000	46,000	39,000
Tg (°C)	59	60	58	58	58	58	58
樹脂酸価(mgKOH/g)	6.4	15.5	28.9	8.2	54.3	0	0.6

【0255】

【表2】

グリシジル基含有ビニル樹脂の製造例

	B-1	B-2	B-3	B-4
スチレン	80	78	74	66
アクリル酸 n-ブチル	18	18	18	18
メタクリル酸グリシジル	2	4	8	16
ジ-tert-ブチルペーオキサイド	5	5	5	5
Mw	28,000	22,000	26,000	20,000
エポキシ価(eq/kg)	0.14	0.28	0.56	1.13

【0256】

<現像スリーブ製造例1>

フェノール樹脂中間体

カーボンブラック

結晶性グラファイト

メタノール

イソプロピルアルコール

125質量部

5質量部

45質量部

41質量部

284質量部

フェノール樹脂中間体のメタノール溶液をイソプロピルアルコール(IPA)で希釈し、カーボンブラックと結晶性グラファイトを添加し、ガラスビーズを用いたサンドミルにより分散を行った。次にこの塗料を用いてスリーブ上に樹脂層の塗工を行った。

【0257】現像スリーブとしては、外径20mm、肉厚0.8mmのステンレス鋼円筒管の表面を研磨加工して、円筒管の振れが10μm以下、表面粗さがRz表記で4μm以下にして用いた。このスリーブを垂直に立て、一定速度で回転させるとともに上下端部にマスキングを施し、スプレーガンで一定速度で下降させながら上記塗料を塗布した。スリーブ両端のマスキング幅は3mmに設定した。これを乾燥炉にて160℃で20分間乾燥硬化させた後、樹脂コートスリーブ表面に、帯状のフ

エルトを39.2N(4kgf)の押しあて荷重をもって摺擦させ表面磨き加工を行い、膜厚の均一な樹脂含有層コートスリーブを得た。

【0258】この樹脂含有層の膜厚は10μm、表面粗さRaは6点平均で0.86μm、体積抵抗は4Ω・cmであり、更に鉛筆硬度を測定したところ、2Hであった。このスリーブにマグネットを挿入し、両端にフランジを取り付けて現像スリーブ1とした。

【0259】<現像スリーブ製造例2>現像スリーブとしては、外径20mm、肉厚0.8mmのステンレス鋼円筒管の表面を研磨加工して、円筒管の振れが10μm以下、表面粗さがRz表記で4μm以下にしたものを、上下端部にマスキングを施し、不定形アルミナ砥粒(#300)を用いブラストマシンにより、0.392MP

a (4.0 kgf/cm^2) のプラスト圧でプラスト処理を行った。スリーブ両端のマスキング幅は3mmに設定した。このプラスト処理スリーブの表面粗さRaは6点平均で $1.12 \mu\text{m}$ であった。このスリーブにマグネ

【実施例1】

- ・結着樹脂A-1 95質量部
- ・結着樹脂B-3 5質量部
- ・マグネタイト 90質量部
(八面体、平均粒子径 $0.22 \mu\text{m}$ 、 $\text{BET}=7.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 、ケイ素含有量 $0.35 \text{ 質量}\%$ 、 $\sigma_s=84.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、 $\sigma_r=10.9 \text{ Am}^2/\text{kg}$)
- ・ポリエチレンワックス 4質量部
- ・イミダゾリウム塩類の化合物例(1) 5質量部

上記材料をヘンシェルミキサーで十分に前混合した後、 150°C に設定した二軸混練押し出し機によって、熔融混練した。得られた混練物を冷却し、カッターミルで粗粉碎した後、ジェット気流を用いた微粉碎機を用いて微粉碎し、得られた微粉碎物を更に風力分級機で分級し、重量平均径 $7.5 \mu\text{m}$ の分級微粉体(トナー粒子)を得た。

【0261】原材料の結着樹脂A-1、B-3のTHF不溶分は0質量%であったが、カルボキシル基とグリシジル基が反応したことにより、架橋成分が生成し、トナーの結着成分中にはTHF不溶分が10.8%生成していた。

【0262】得られた分級微粉体100質量部に、乾式法で製造されたシリカ微粉体(BET比表面積 $200 \text{ m}^2/\text{g}$)100質量部あたりアミノ変性シリコンオイル(アミン当量830、 25°C における粘度 $70 \text{ mm}^2/\text{s}$)17質量部で処理した疎水性シリカ0.8質量部を加え、ヘンシェルミキサーで混合し、目開き $150 \mu\text{m}$ のメッシュで篩い、トナー1を得た。このトナーの物性を表2に示した。

【0263】得られたトナー1について、次に示す各評価試験を行った。

【0264】耐オフセット性評価試験：市販の複写機NP6035(キヤノン(株)社製)の定着器を外部へ取り外し、複写機外でも動作し、且つ定着ローラ温度を任意に設定可能にし、プロセススピードを 50 mm/sec となるように改造した外部定着器を用い、未定着画像を通紙することにより耐オフセット性を評価した。評価に際して、定着ローラの温度を 230°C に設定し、オフセットの様子を観察し、下記の評価基準に基づき評価した(評価環境：常温/常湿($23^\circ\text{C}/60\% \text{ RH}$))。

【0265】オフセットランク

- ◎(優) 全くオフセットが見られない
- (良) 極わずかなオフセットが見られる
- ×(不可) オフセットが発生する

【0266】定着性評価試験：上記外部定着器のプロセススピードを 200 mm/sec に設定し、 $120 \sim 2$

画像汚れランク

ットを挿入し、両端にフランジを取り付けて現像スリーブ2とした。

【0260】

00°C の温度範囲で 5°C おきに温調して、各々の温度で未定着画像の定着を行い、得られた画像を 4.9 kPa 相当の加重をかけたシルボン紙で往復5回摺擦し、摺擦前後の画像濃度低下率が10%以下になる点を定着開始温度とした。この温度が低いほど定着性に優れている

(評価環境：常温/常湿($23^\circ\text{C}/60\% \text{ RH}$))。転写紙は 64 g/m^2 紙を用い、ワイヤー面(紙の粗い面)に画像を形成し試験を行った。

【0267】耐ブロッキング評価試験：トナー20gを 100 ml のポリカップに入れ 50°C の恒温槽で3日間放置し、その後のトナー状態を目視評価した。

【0268】耐ブロッキングランク

- ◎(優) 凝集物は無く、サラサラしている
- (良) 多少凝集物は見られるが、容易に崩れる
- △(可) 凝集物は見られるが、振れば崩れる
- ×(不可) 凝集物を掴むことができ、容易に崩れない

【0269】画像評価試験：市販のNP6035(キヤノン(株)社製)を用い、現像スリーブを本発明の現像スリーブ製造例1に交換し、常温/常温環境下において画像比率6%の文字画像20,000枚複写し、常温/低温環境下及び高温/高温環境下においてそれぞれ画像比率6%の文字画像10,000枚複写を行い、画像濃度、カブリ、クリーニング不良や融着に伴う画像汚れなどの画像評価を行った。また、定着部を目視評価し、汚染レベルを下に示すランクに分類した(評価環境：常温/常温($23^\circ\text{C}/60\% \text{ RH}$)、常温/低温($23^\circ\text{C}/5\% \text{ RH}$)、高温/高温($32.5^\circ\text{C}/80\% \text{ RH}$))。

【0270】画像濃度は、「マクベス反射濃度計」(マクベス社製)を用いてベタ黒画像部を10点測定した平均値で評価した。

【0271】カブリは、「反射濃度計」(東京電色技術センター社製)を用いて、画像形成前の転写紙の反射濃度の10点の平均値(D_r)と、ベタ白画像をコピーした後の転写紙の反射濃度(d_s)とを測定し、その差分($D_s - D_r$)をカブリ値とした。

【0272】

- (良) 全く発生しない
- △ (可) 極軽微な斑点状・線状の汚染が発生し、発生／消失を繰り返す
- × (不可) 汚れが発生し、消失しない

【0273】

定着部材汚れランク

- ◎ (優) 汚染見られず
- (良) 若干汚染しているが、問題ない
- △ (可) 汚染による画像汚れは発生しないが、分離不良が発生する場合がある
- × (不可) 汚染による画像汚れが発生する

【0274】また、常温／常温（23℃／60％RH）環境下にて、画像比率6％の文字画像20,000枚複写した後の現像スリーブ表面の一部をエタノールで清浄に拭き取り、この現像スリーブを用いて再度ベタ黒画像をプリントし、エタノール拭き清掃前後のベタ黒画像の画像濃度を測定し、その差を算出することによりスリーブ汚染を下記の評価基準に基づいて評価した。

【0275】スリーブ汚染ランク

- ◎ (優) Δ0.03未満
- (良) Δ0.03～Δ0.10
- △ (可) Δ0.10～Δ0.20

ブロッチラック

- ◎ (優) ブロッチが全く発生していない
- (良) ブロッチがスリーブ端部にわずかに発生している
- △ (可) ブロッチが極わずか発生しているが画像には影響しない
- × (不可) ブロッチがはっきりと発生しており画像に影響する

【0278】これらの各評価結果を、表3にまとめた。

【0279】〔実施例2〕イミダゾリウム塩類を構成単位として有する重合体例（48）の製造例：スチレン794質量部、アクリル酸ブチル160質量部及びクロロメチルスチレン46質量部をトルエン中沸点下アゾビスイソブチロニトリル30質量部を開始剤として重合し、次いで脱溶剤し、数平均分子量（Mn）6000、重量平均分子量（Mw）17000のハロメチルを有するスチレン系樹脂C-1を得た。

【0280】ハロメチル基を有するスチレン系樹脂C-1を128質量部、ヘプタデシルベンズイミダゾール125質量部、1,4-ジプロモブタン68質量部、および炭酸ソーダ18質量部をジメチルホルムアミド（DMF）中にて80℃で2時間、還流下で4時間反応した。次いで、ベンジクロライド5質量部を加え、4時間還流した。反応終了後、反応生成物を、p-トルエンスルホン酸205質量部を水2000質量部に溶解した水溶液中にホモキサーで攪拌しながら投入した。沈殿物を水で洗浄、濾過、乾燥し、グラフト重合体D-1を得た。このグラフト共重合体D-1について、以下に示す条件でNMR測定を行ったところ、イミダゾール環に特有な炭素のケミカルシフト値がTSM基準として136ppm付近と122ppm付近に見られ、そのピーク強度が1:2の関係になることから、該グラフト共重合体

× (不可) Δ0.20を超えるもの

【0276】スリーブコート性評価試験：さらに、常温／常温環境下において画像比率6％の文字画像10,000枚複写し、常温／低湿環境下及び高温／高湿環境下の各環境下で画像比率6％の文字画像5,000枚複写した後、現像スリーブ上のトナーコート状態を目視し、ブロッチの発生状態によってスリーブのコート性を以下の評価基準に基づいて評価した（評価環境：常温／常温（23℃／60％RH）、常温／低湿（23℃／5％RH）、高温／高湿（32.5℃／80％RH））。

【0277】

D-1中に、一般式（2）中に示したイミダゾリウム塩類のユニットが存在することを確認した。これを本発明のイミダゾリウム塩類を構成単位として有する重合体例（48）とする。

【0281】＜NMR測定＞

測定装置：FT NMR装置 JNM-EX400（日本電子社製）

測定周波数：400MHz

パルス条件：5.0μs

データポイント：32768

遅延時間：25sec

周波数範囲：10500Hz

積算回数：16回

測定温度：40℃

試料：測定試料200mgをφ5mmのサンプルチューブに入れ、溶媒としてCDCl₃（TMS0.05％）を添加し、これを40℃の恒温槽内で溶解させて調整する。

【0282】実施例1において、イミダゾリウム塩類の化合物例（1）を上記製造例で得られた重合体例（48）に変更する以外は実施例1と同様にしてトナー2を得た。このトナー2に対して実施例1と同様の各評価を行った。トナー物性および評価結果を表3にまとめた。

【0283】〔実施例3～15〕表3に示した結着樹脂

およびイミダゾリウム塩類の化合物、あるいはイミダゾリウム塩類を構成単位として有する重合体を用いること以外は実施例1と同様にしてトナー3～15を得た。これらトナー3～15に対して実施例1と同様の各評価を行った。トナー物性および評価結果を表3にまとめた。

【0284】【比較例1～2】表3に示した結着樹脂お

【比較例3】

- ・結着樹脂A-1 95質量部
- ・結着樹脂B-3 5質量部
- ・マグネタイト 90質量部
- (八面体、平均粒子径0.22 μ m、BET=7.9m²/g、ケイ素含有量0.35質量%、 σ_s =84.5Am²/kg、 σ_r =10.9Am²/kg)
- ・低分子量ポリプロピレンワックス (融点130℃) 4質量部
- ・ニグロシン化合物 2質量部

上記材料をヘンシェルミキサーで十分に前混合した後、実施例1と同様にして重量平均径7.5 μ mのトナー18を得た。このトナー18に対して実施例1と同様の各評価を行った。トナー物性および評価結果を表3にまとめた。

【0286】【実施例16～30】実施例1～15で行った画像評価試験において、現像スリーブ製造例1に示

およびイミダゾリウム塩類の化合物を用いること以外は実施例1と同様にして重量平均径7.5 μ mのトナー16～17を得た。これらトナー16～17に対して実施例1と同様の各評価を行った。トナー物性および評価結果を表3にまとめた。

【0285】

した現像スリーブ1を、現像スリーブ製造例2に示した現像スリーブ2に変更する以外は同様にして、トナー1～15の画像評価試験を行った。評価環境は常温常湿(23℃/60%RH)である。評価結果を表4にまとめた。

【0287】

【表3】

	実1	実2	実3	実4	実5	実6	実7	実8	実9	実10	実11	実12	実13	実14	実15	比1	比2	比3
トナー No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
炭酸カルシウム含有割合	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-2	A-2	A-2	A-3	A-3	A-4	A-4	A-7	A-6	A-6	A-1
タリウム含有割合	B-1	B-1	B-2	B-2	B-3	B-4	B-1	B-2	B-3	B-4	B-1	B-2	B-3	B-4	B-4	B-4	B-1	B-3
化合物 Na ₂	1	48	4	22	25	23	30	34	2	41	43	44	45	46	52	1	1	27/27
酸価 (H ₂)	6.3	6.3	6.2	6.2	6.2	6.2	16.2	16.4	15.3	16.4	28.6	28.9	30	2.8	0.6	64.2	0.0	6.3
M _n	6,800	6,800	6,000	6,000	6,700	7,100	6,000	6,600	6,800	6,800	1,200	7,600	4,900	8,200	6,100	6,600	6,200	6,800
M _w	68,000	68,000	71,000	71,000	81,000	92,000	82,000	91,000	93,000	95,000	78,000	81,000	81,000	89,000	88,000	92,000	44,000	62,000
T _g (°C)	68.0	68.0	68.2	68.2	68.1	68.3	68.7	68.8	69.2	69.1	69.9	67.1	67.2	67.1	68.2	66.8	67.1	67.9
THF不溶分率 (%)	10.8	10.8	12.2	12.2	15.4	22.4	11.8	17.3	24.1	26.6	18.1	42.1	6.8	18.6	14.2	83.6	0.0	4.2
現像剤汚染	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

	実16	実17	実18	実19	実20	実21	実22	実23	実24	実25	実26	実27	実28	実29	実30
トナー No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
炭酸カルシウム含有割合	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
タリウム含有割合	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
化合物 Na ₂	1	48	4	22	25	23	30	34	2	41	43	44	45	46	52
酸価 (H ₂)	6.3	6.3	6.2	6.2	6.2	6.2	16.2	16.4	15.3	16.4	28.6	28.9	30	2.8	0.6
M _n	6,800	6,800	6,000	6,000	6,700	7,100	6,000	6,600	6,800	6,800	1,200	7,600	4,900	8,200	6,100
M _w	68,000	68,000	71,000	71,000	81,000	92,000	82,000	91,000	93,000	95,000	78,000	81,000	81,000	89,000	88,000
T _g (°C)	68.0	68.0	68.2	68.2	68.1	68.3	68.7	68.8	69.2	69.1	69.9	67.1	67.2	67.1	68.2
THF不溶分率 (%)	10.8	10.8	12.2	12.2	15.4	22.4	11.8	17.3	24.1	26.6	18.1	42.1	6.8	18.6	14.2
現像剤汚染	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

	実16	実17	実18	実19	実20	実21	実22	実23	実24	実25	実26	実27	実28	実29	実30
トナー No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
炭酸カルシウム含有割合	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
タリウム含有割合	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
化合物 Na ₂	1	48	4	22	25	23	30	34	2	41	43	44	45	46	52
酸価 (H ₂)	6.3	6.3	6.2	6.2	6.2	6.2	16.2	16.4	15.3	16.4	28.6	28.9	30	2.8	0.6
M _n	6,800	6,800	6,000	6,000	6,700	7,100	6,000	6,600	6,800	6,800	1,200	7,600	4,900	8,200	6,100
M _w	68,000	68,000	71,000	71,000	81,000	92,000	82,000	91,000	93,000	95,000	78,000	81,000	81,000	89,000	88,000
T _g (°C)	68.0	68.0	68.2	68.2	68.1	68.3	68.7	68.8	69.2	69.1	69.9	67.1	67.2	67.1	68.2
THF不溶分率 (%)	10.8	10.8	12.2	12.2	15.4	22.4	11.8	17.3	24.1	26.6	18.1	42.1	6.8	18.6	14.2
現像剤汚染	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0288】

【表4】

	実16	実17	実18	実19	実20	実21	実22	実23	実24	実25	実26	実27	実28	実29	実30
トナー No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
炭酸カルシウム含有割合	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
炭酸カルシウム含有割合	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
炭酸カルシウム含有割合 (7*55)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
炭酸カルシウム含有割合	1.36	1.37	1.34	1.36	1.36	1.36	1.33	1.34	1.32	1.34	1.32	1.33	1.32	1.33	1.33
炭酸カルシウム含有割合 (%)	0.9	0.8	1.0	0.9	0.9	1.1	1.8	0.9	1.2	1.1	1.0	1.8	1.3	1.1	0.9
炭酸カルシウム含有割合	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
炭酸カルシウム含有割合	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0289】

【発明の効果】本発明によれば、結着樹脂として少なくともカルボキシル基を有するビニル樹脂とグリシジル基を有するビニル樹脂の混合物、カルボキシル基とグリシジル基を有するビニル樹脂、及びカルボキシル基とグリ

シジル基とが反応したビニル樹脂からなるグループより選択される一種以上のビニル樹脂を含有し、更に特定のイミダゾリウム塩類またはイミダゾリウム塩類を構成単位として有する重合体を含有するトナーにおいて、該トナーの結着樹脂成分が特定の酸価を有し、該トナー中の

THF可溶分のGPCにより測定される分子量分布が、特定の分子量分布を有し、トナー中の結着樹脂中に特定のTHF不溶分を含有することにより、トナーとしての帯電特性および粉体特性を損なうことなく飛躍的に耐オフセット性および耐ブロッキング性を向上させることができる。

【0290】更に現像剤担持体として金属基体上に樹脂を有する被覆層を形成したスリーブとの組み合わせにおいて、帯電付与能力が大幅に改善され現像特性を向上させることができ、長期にわたり画像濃度低下やカブリのない高精細画像を安定して供給することができる。

【0291】また、帯電特性および粉体特性が改善されることにより、クリーニング工程において、融着、クリーニング不良、トナー搬送詰まり、ドラムリークポチなどの問題点を防ぎ、高精細画像を安定して供給することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の現像剤担持体の一部分の断面の概略図である。

【図2】本発明の現像剤担持体の一部分の断面（（A）は磨き加工前、（B）は磨き加工後）の概略図である。

【図3】本発明の現像剤担持体が組み込まれる磁性現像剤補給系現像装置の一例（規制部材に磁性ブレードを使用）を示す概略図である。

【図4】本発明の現像剤担持体が組み込まれる磁性現像剤補給系現像装置の他の例（規制部材に弾性ブレードを使用）を示す概略図である。

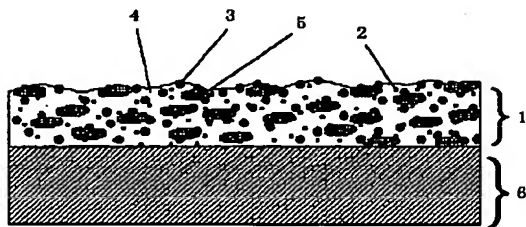
【図5】本発明の画像形成方法を説明するための概略図である。

【符号の説明】

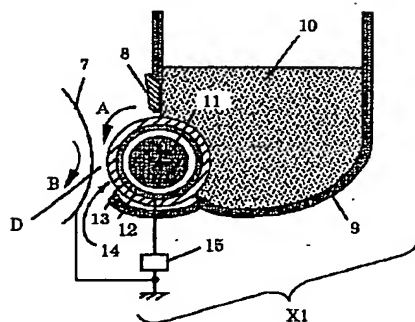
- 1 被膜層（樹脂層）
- 2 導電性物質
- 3 充填剤
- 4 結着樹脂
- 5 固体潤滑剤
- 6 円筒状基体
- 7 感光ドラム（潜像保持体）

- 8 規制ブレード
- 9 ホッパー
- 10 磁性トナー（磁性現像剤）
- 11 磁石
- 12 円筒状基体
- 13 被膜層（樹脂層）
- 14 現像スリーブ（現像剤担持体）
- 15 電源
- 17 弾性ブレード
- A 現像スリーブの回転方向
- B 感光ドラムの回転方向
- D 現像部
- 501 被膜層（樹脂層）
- 502 固体潤滑剤
- 503 導電性物質
- 504 充填剤
- 505 結着樹脂
- 506 円筒状基体
- 801 潜像保持体
- 801a 光導電層
- 801b 導電性基層
- 802 帯電ローラ
- 802a 導電性弾性層
- 802b 芯金
- 803 帯電バイアス電源
- 804 画像露光
- 805 現像ローラ
- 806 転写ローラ
- 806a 導電性弾性層
- 806b 芯金
- 807 転写バイアス電源
- 808 転写材
- 809 クリーニング装置
- 810 除電露光装置
- 811 加熱加圧手段
- 813 現像バイアス電源

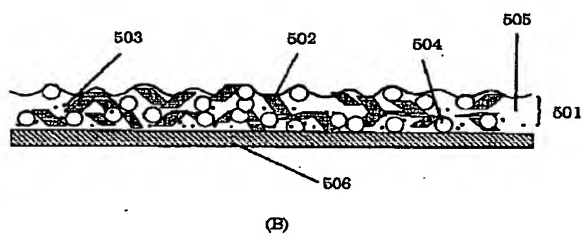
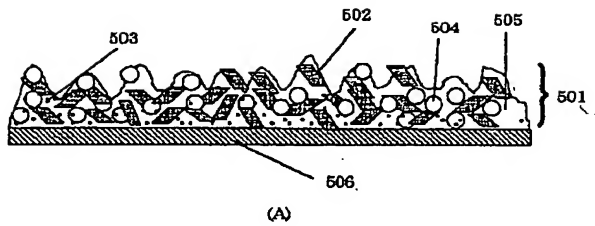
【図1】



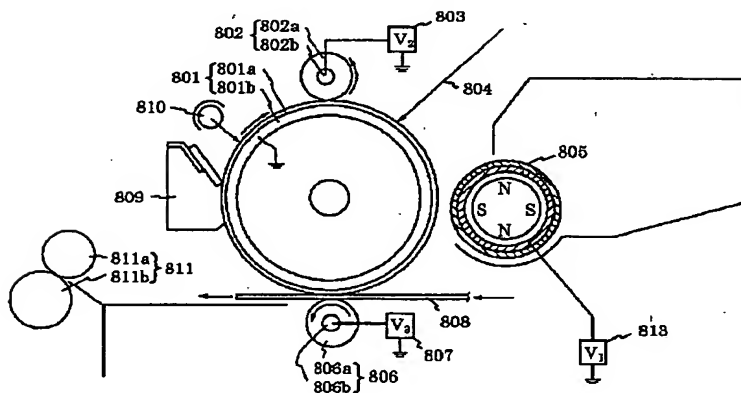
【図3】



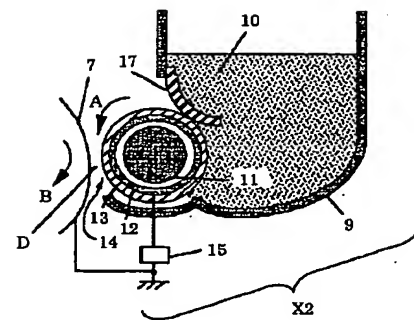
【図 2】



【図 5】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 小堀 尚邦
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(72)発明者 谷川 博英
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 CA04 CA16 CA18
CA30 DA03 DA06 EA06 EA10
FA05
2H077 AD06 AD13 AD24 AD36 AE04
EA13 EA15 EA16 FA03 FA13
FA22 FA25